

**Université Mohamed Boudiaf - M'sila**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE**



Numéro de série.....

Numéro d'inscription : DE/05/17

**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Filière : Electronique**

**Spécialité : Electronique**

**THEME**

**Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de  
SnO<sub>2</sub> déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique**

**Présentée Par**

**KHALFALLAH Mehdi**

**Soutenue le : 21/11/2022**

**Devant le jury composé de :**

<b><u>Nom &amp; Prénom</u></b>	<b><u>Grade</u></b>	<b><u>Etablissement</u></b>	<b><u>Qualité</u></b>
<b>LADJAL Mohamed</b>	<b>Prof.</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>GUERMAT Noubel</b>	<b>Prof.</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Encadreur</b>
<b>DARENFAD Warda</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université Constantine 1</b>	<b>Co-Encadreur</b>
<b>BOULSINA Fayçal</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université 8 Mai 1945 Guelma</b>	<b>Examineur</b>
<b>BELAMRI Zehira</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université Constantine1</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>KAHLOUCHE Ahmed</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire : 2022/2023**

## **REMERCIEMENTS**

*Je Remercie Dieu Tout Puissant;*

*Je remercie mon encadreur Professeur Noubel GUERMAT de l'Université de M'sila et le co-encadreur Madame Warda DARENFAD, M.C.A de l'Université de Constantine 1 ; c'est avec leurs efforts et leurs bonté que cette thèse s'est construite.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le président de Jury Mohamed LADJAL, Professeur à l'Université de M'sila , et Je le remercie pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepter de présider le jury .*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury : à M. KAHLOUCHE Ahmed ,M.C.A à l'Université de M'sila, Mme BELAMRI Zehira , M.C.A à l'Université de Constantine et M. Fayçel BOULSINA, M.C.A à l'Université 8 Mai 1945 Guelma , qui me font l'honneur d'accepter la charge d'examineurs de thèse.*

*Enfin, mes plus vifs remerciements vont à Professeur Kamel MIROUH du Laboratoire Couches Minces Et Interface (LCMI) de l'Université de Constantine1*

*Enfinement, je remercie tout les membres de l'Université Mohammed Boudiaf de M'sila et particulièrement le département de l'électronique .ils m'ont ouvert la porte pour commencer et finir cette thèse.*

## **SOMMAIRE**

SOMMAIRE .....	I
LISTES DES TABLEAUX ET DES FIGURES .....	VI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. ETAT DE L'ART SUR LES COUCHES SnO <sub>2</sub> .....	5
I.1 Introduction.....	6
I.2 Propriétés générales des TCOs .....	6
I.3 Dioxyde d'étain .....	7
I.4 Propriétés structurales .....	7
I.5 Structure de bandes de SnO <sub>2</sub> .....	8
I.6 Propriétés optiques .....	9
I.7 Propriétés électriques.....	10
I.8 Influence du dopage sur les propriétés du dioxyde d'étain .....	10
I.8.1 Modifications cristallographiques .....	11
I.8.2 Modifications des propriétés optiques.....	12
I.8.3 Modifications des propriétés électriques .....	13
I.9 Les couches minces .....	13
I.9.1 Mécanismes de croissance des couches minces.....	14
I.9.1.1 Nucléation .....	14
I.9.1.2 Coalescence .....	14
I.9.1.3 Croissance .....	15
I.9.2 Méthodes de dépôt de couches minces.....	15
I.9.2.1 Méthodes physiques.....	16
I.9.2.1.1 Evaporation sous vide .....	16
I.9.2.1.2 Dépôt laser pulsé (PLD).....	17
I.9.2.1.3 Processus de pulvérisation.....	17
I.9.2.2 Méthodes chimiques .....	18
I.9.2.2.1 Revêtement par centrifugation.....	18
I.9.2.2.2 Spray pyrolyse .....	19
I.10 Applications des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	21
I.10.1 Capteurs de gaz.....	21
I.10.2 Cellules solaires .....	22
I.10.3 Batteries au lithium-ion (LIBs : Lithium-Ion Batteries).....	23

I.10.4	Revêtements à faible émissivité .....	24
II.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CHARACTERISATION.....	25
II.1	Introduction.....	26
II.2	Préparation des solutions .....	26
II.2.1	Propriétés des éléments utilisés.....	27
II.3	Préparation des échantillons .....	28
II.3.1	Choix du substrat.....	28
II.3.2	Nettoyage du substrat .....	28
II.4	Technique de spray pyrolyse .....	29
II.4.1	Procédure expérimentale .....	30
II.5	Techniques de Caractérisations.....	30
II.5.1	Diffraction de rayons X (DRX) .....	30
II.5.1.1	Détermination de la taille des cristallites.....	33
II.5.1.2	Détermination de la déformation .....	33
II.5.1.3	Détermination de la densité des dislocations.....	34
II.5.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	34
II.5.3	Angle de contact.....	35
II.5.4	Spectroscopie UV-visible .....	36
II.5.4.1	Coefficient d'absorption .....	38
II.5.4.2	Energie d'Urbach .....	39
II.5.5	Analyse électrique .....	40
II.5.5.1	Sonde à quatre points .....	40
II.5.5.2	Mesure Hall.....	42
III.	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS .....	43
III.1	Introduction.....	44
III.2	Effet du dopage au nickel .....	44
III.2.1	Caractérisation structurale .....	44
III.2.1.1	La taille des cristallites des films élaborés .....	45
III.2.2	Caractérisation morphologique.....	47
III.2.2.1	EDX et MEB.....	47
III.2.2.2	Angle de Contact.....	49
III.2.3	Caractérisation optiques .....	50
III.2.3.1	Détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ : bande interdite).....	52

III.2.3.2	Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre).....	54
III.2.4	Caractérisation électrique (quatre pointes).....	56
III.3	Effet du dopage au zinc .....	57
III.3.1	Caractérisation structurale .....	58
III.3.1.1	Taille des cristallites.....	59
III.3.2	Caractérisation morphologique.....	61
III.3.2.1	EDX et MEB.....	61
Angle de Contact.....		64
III.3.3	Caractérisation optique .....	66
III.3.3.1	Détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ : bande interdite).....	67
III.3.3.2	Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre).....	69
III.3.4	Caractérisation électrique (quatre pointes).....	70
III.4	Effet du dopage au fluor .....	71
III.4.1	Caractérisation structurale .....	72
III.4.1.1	Taille des cristallites.....	73
III.4.2	Caractérisation morphologique.....	73
III.4.2.1	EDX et MEB.....	73
III.4.2.2	Angle de Contact .....	75
III.4.3	Caractérisation optiques .....	77
III.4.3.1	Détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ : bande interdite).....	78
III.4.3.2	Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre).....	80
III.4.4	Caractérisation électrique (effet hall) .....	81
III.5	Synthèse des résultats .....	82
III.5.1	Propriétés optiques des films de SnO <sub>2</sub> dopé (5.6 at.%Ni, 5.6 at.%Zn et 20.7 at.%F) .....	83
III.5.1.1	Transmittance.....	83
III.5.2	Propriétés électriques des films de SnO <sub>2</sub> dopé (5.6 at.%Ni, 5.6 at.%Zn et 20.7 at.%F) .....	84
IV.	MODELISATION ET SIMULATION MATLAB .....	85
IV.1	introduction .....	86
IV.2	Conception du model mathématique .....	86
IV.3	Représentation de la structure à simulée en deux dimension .....	92
IV.4	discrétisation des équations de Maxwell suivant le schéma de YEE.....	92
IV.5	Les conditions aux limites .....	93

IV.6 résultat de simulation de la transmittance.....	94
IV.7 Conclusion .....	95
CONCLUSION GENERALE.....	97
REFERENCES.....	101
PRODUCTION SCIENTIFIQUE .....	114
RESUME .....	115

## **LISTES DES TABLEAUX ET DES FIGURES**

<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure N°</b>	<b>Intitulé de la figure</b>	<b>N° de page</b>
I.1	Structure de SnO <sub>2</sub> tétragonale cassitérite	7
I.2	Structure Electronique de la Molécule SnO <sub>2</sub>	8
I.3	Structures de bande et densité d'états	9
I.4	Spectre de transmission optique des films de SnO <sub>2</sub> pour différentes conductivité des films	10
I.5	Spectre RXD des films de SnO <sub>2</sub> dopés F avec différentes concentrations de F	12
I.6	Spectres de transmission optique de couches minces de F-SnO <sub>2</sub> à différentes concentrations de F	12
I.7	Schématisation du phénomène de nucléation	14
I.8	Schématisation du phénomène de coalescence.	15
I.9	Schématisation du phénomène de croissance.	15
I.10	Quelques Techniques de dépôts de Films minces	15
I.11	Schéma général du PLD.	17
I.12	Schéma du processus de pulvérisation DC et RF.	18
I.13	Illustration schématique du processus de revêtement par centrifugation.	19
I.14	Mécanisme simplifié de Spray Pyrolyse	20
I.15	Exemple de détecteur de CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .	21
I.16	Structure d'une cellule solaire en silicium amorphe pin	22
I.17	Représentation schématique de l'effet de piégeage de la lumière.	22
I.18	Principe de la batterie Li-ion	23
<b>Tableau N°</b>	<b>Intitulé du tableau</b>	<b>N° de page</b>
I.1	Influence de la concentration du F sur les valeurs d'énergie de gap des films SnO <sub>2</sub>	13
I.2	Avantages et inconvénients de l'utilisation de la méthode spray pyrolyse.	20
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure N°</b>	<b>Intitulé de la figure</b>	<b>N° de page</b>
II.2	Image de SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O.	27
II.3	Image de NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	27
II.4	Image de Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	28
II.5	Image de NH <sub>4</sub> F	28
II.6	diagramme schématique du système de spray de Holmarc (ultra sonore)	29
II.7	Architecture de base d'un diffractomètre à rayon X (DRX).	31
II.8	Description schématique de la loi de diffraction de Bragg.	32
II.9	Image de diffractomètre utilisé.	32
II.10	Diagramme de diffraction des rayons X de film SnO <sub>2</sub> pur.	33
II.11	FWHM correspondant au pic (110) de SnO <sub>2</sub> et l'angle 2θ = 26.34°.	33
II.12	Représentation schématique de la microscopie	35

	électronique à balayage.	
II.13	Image du MEB de type FEI Quanta 450 FEG	35
II.14	Représentation du montage conçu pour mesurer l'angle de contact	36
II.15	Principe de fonctionnement des UV-visibles.	37
II.16	Présentation de spectroscopie UV-visible de type SHIMADZU UV-3101 PC	37
II.17	Exemple d'un spectre de transmission d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Ni.	38
II.18	Méthode de détermination du gap optique.	39
II.19	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	40
II.20	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .	40
II.21	Représentation de mesure de résistivité.	41
II.22	schémas descriptif du dispositif de mesure Effet Hall	42
<b>Tableau N°</b>	<b>Intitulé du tableau</b>	<b>N° de page</b>
II.1	Résumé des conditions expérimentales des films de SnO <sub>2</sub> pur et dopés %Ni, %Zn et %F.	26
II.2	Etapes de manipulation pour effectuer le dépôt.	30
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure N°</b>	<b>Intitulé de la figure</b>	<b>N° de page</b>
III.1	Spectres de diffraction des rayons X des films minces de SnO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de nickel.	44
III.2	Spectres EDX des échantillons (a) SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Ni (b) SnO <sub>2</sub> :15.3 at.%Ni.	47
III.3	Images MEB des films (a) SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Ni (b) SnO <sub>2</sub> :15.3 at.%Ni.	48
III.4	Photo d'une goutte d'eau sur un film de : (a) SnO <sub>2</sub> non dopé, (b) SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Ni (c) SnO <sub>2</sub> :9.1 at.% Ni, (d) SnO <sub>2</sub> :12.1 at.% Ni et (e) SnO <sub>2</sub> :15.3 at.%Ni.	49
III.5	Variation de l'angle de contact pour les couches minces de SnO <sub>2</sub> non dopée et dopées Ni.	50
III.6	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des films minces de SnO <sub>2</sub> non dopé et dopés Ni.	51
III.7	Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour nos films.	52
III.8	Variation du gap optique des films de SnO <sub>2</sub> préparés avec différents pourcentages de dopage en nickel.	53
III.9	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	54
III.10	Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour des films de SnO <sub>2</sub> préparés avec différents pourcentages de dopage en nickel.	55
III.11	Variation du gap optique et désordre des films de SnO <sub>2</sub> préparés avec différents pourcentages de dopage	56

	en nickel.	
III.12	Variation de la résistivité électrique pour les couches minces de SnO <sub>2</sub> pur et dopées Ni.	57
III.13	Spectres de diffraction des rayons X des films SnO <sub>2</sub> pur et dopés zinc (5.6 at.%, 9.1 at.% et 12.1 at.%).	58
III.14	Position de pic (110) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO <sub>2</sub> pur, SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Zn, SnO <sub>2</sub> :9.1 at.%Zn et SnO <sub>2</sub> :12.1 at.%Zn.	59
III.15	Variation de la taille des cristallites et FWHM des films SnO <sub>2</sub> /at.%Zn (0%, 5.6 at.%, 9.1 at.% et 12.1 at.%).	60
III.16	Spectres EDX typiques d'échantillons (a) 100% SnO <sub>2</sub> , (b) SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Zn et (c) SnO <sub>2</sub> :12.1 at.%Zn.	62
III.17	Micrographies MEB de la surface des échantillons (a) 100% SnO <sub>2</sub> , (b) SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Zn et (c) SnO <sub>2</sub> :12.1 at.%Zn	64
III.18	Image d'une goutte d'eau sur la surface d'un film de : (a) SnO <sub>2</sub> non dopé, (b) SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Zn (c) SnO <sub>2</sub> :9.1 at.%Zn et (d) SnO <sub>2</sub> :12.1 at.%Zn	64
III.19	Variation de l'angle de contact pour les couches minces de 100% SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Zn, SnO <sub>2</sub> :9.1 at.%Zn et SnO <sub>2</sub> :12.1 at.%Zn.	65
III.20	Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO <sub>2</sub> pour différents taux de dopage en zinc.	66
III.21	Evolution de l'énergie du gap optique de SnO <sub>2</sub> dopés pour différents concentration de Zn (0 – 12.1 at.t%).	67
III.22	Variation du gap optique des films de SnO <sub>2</sub> pur, SnO <sub>2</sub> :5.6 at.%Zn, SnO <sub>2</sub> :9.1 at.%Zn et SnO <sub>2</sub> :12.1 at.%Zn.	68
III.23	Variation de ln( $\alpha$ ) par rapport à l'énergie photonique pour nos films.	69
III.24	Variation de désordre ( $E_{00}$ ) des films de SnO <sub>2</sub> pur et dopés Zn.	69
III.25	Variation de la résistivité électrique de nos films	70
III.26	Spectres de diffraction des rayons X des films de SnO <sub>2</sub> obtenus avec différentes concentrations de dopage en fluor.	72
III.27	Spectre EDX de couches minces de (a) 100% SnO <sub>2</sub> et (b) SnO <sub>2</sub> :20.7 at.%F	74
III.28	Micrographies électroniques à balayage des films minces de a) SnO <sub>2</sub> non dopé et b) SnO <sub>2</sub> :20.7 at.%F.	75
III.29	Images statiques de l'angle de contact de nos films.	76
III.30	Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau distillé des films de SnO <sub>2</sub> pur et dopés avec différentes concentrations de F.	76
III.31	Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO <sub>2</sub> pour différents taux de dopage de fluor.	77

III.32	Zoom des spectres de transmission pour $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ de nos films	78
III.33	Détermination de l'énergie de gap des films de $\text{SnO}_2$ pur et dopes avec différentes concentrations de fluor.	79
III.34	Variation du gap optique des films de $\text{SnO}_2$ à différentes concentrations de F	79
III.35	Tracés de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons pour la détermination de l'énergie d'Urbach de nos couches minces.	80
III.36	Variation de l'énergie d'Urbach des films de $\text{SnO}_2$ à différentes concentrations de F.	81
III.37	Différents spectres de transmittance de 100% $\text{SnO}_2$ , $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Ni}$ , $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Zn}$ et $\text{SnO}_2:20.7 \text{ at.}\% \text{F}$ .	83
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau N°</b>	<b>Intitulé du tableau</b>	<b>N° de page</b>
III.1	Valeurs de la taille des cristallites (D), la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\epsilon$ ) des films $\text{SnO}_2$ non dopé et dopés Ni.	46
III.2	Résume les valeurs de la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\epsilon$ ) des films de $\text{SnO}_2$ non dopé et dopés zinc.	61
III.3	Comparaison de la résistivité électrique de $\text{SnO}_2$ dopé Zn élaborés par différents techniques.	71
III.4	Variation de FWHM, la taille des cristallites et la dislocation de nos films.	73
III.5	Récapitulation de la résistivité ( $\rho$ ), de la mobilité ( $\mu$ ) et de la concentration de porteurs (n) obtenues pour les films de $\text{SnO}_2$ non dopé et dopés fluor pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 20.7 at. %.	81
III.6	Comparaison de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs	82
III.7	Résultats obtenus de la résistivité électrique pour les films de $\text{SnO}_2$ non dopé, $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Ni}$ , $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Zn}$ et $\text{SnO}_2:20.7 \text{ at.}\% \text{F}$ .	84
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Figure N°</b>	<b>Intitulé de la figure</b>	<b>N° de page</b>
IV.1	Schématization de l'état probable de surface après dépôt des gouttelettes.	87
IV.2	Schématization de l'état de surface avec apparition des îlots placée périodiquement	88
IV.3	Schématization des îlots placée périodiquement	89
IV.4	Schématization des régions de différents indices de réfraction $n'$ et $n''$ espace entre îlot avec impuretés et pure est considéré nulle. La figure représente la cellule élémentaire de simulation.	90
IV.5	Algorithme de simulation dans ce travail	91
IV.6	Schéma de la zone de simulation en FDFD.	92
IV.7	représentation schématique d'une seul cellule de la	93

	structure par le schéma de Yee.	
IV.8	simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde	94
IV.9	simulation de variation de l'index de réfraction en fonction de la variation de la longueur d'onde.	95

## **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction Générale**

Parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO en anglais : Transparent Conductive Oxide) utilisés en optoélectronique [16], comme des électrodes transparentes conducteurs et fenêtre dans les cellules solaires en couches minces [17-18], on peut citer l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) et l'oxyde d'étain de cadmium ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ). Selon la littérature [26], ces matériaux contiennent des éléments toxiques comme le Cd, la rareté et le coût élevé de l'Indium. Pour cette raison, nous avons choisi l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) car les éléments qu'il contient sont disponibles et non toxiques. De plus, le  $\text{SnO}_2$  est un semi-conducteur de type n à large bande interdite ( $E_g = 3.6 \text{ eV}$  à 300 K), une structure rutile tétragonale [26,27], faible coût, élaboré facilement au sein de notre laboratoire par la méthode spray pyrolyse à partir d'un précurseur chimique contenant un sel de l'étain, une transparence élevée avec une stabilité chimique et thermique [26]. En général, deux méthodes de synthèses physiques et chimiques sont utilisées pour fabriquer des couches minces. Parmi ceux-ci, on s'intéresse dans ce travail à la technique de spray pyrolyse qui est une méthode simple, rentable et qui permet une adaptation d'un élément de dopage dans la matrice des films élaborés pour les améliorations de ces propriétés physico-chimiques dans le but d'augmenter la gamme des applications possibles. Le dopage de  $\text{SnO}_2$  permet de moduler son diagramme énergétique en termes d'absorption et d'émission, et induit un changement considérable de ses propriétés électriques et optiques. Pour cela, ces dernières années, les chercheurs ont porté une attention considérable aux dopants tels que : Ni, F, Mn, Zn, Al, Cu et Ag avec le  $\text{SnO}_2$ . Par conséquent, le choix de l'élément dopant vise à améliorer les propriétés de  $\text{SnO}_2$  pour l'utiliser dans les applications optoélectroniques[24]; ceci nécessite une étude fondamentale pour la détermination de ces grandeurs optoélectroniques (Transparence, gap optique, résistivité électrique ...etc) en fonction des éléments dopants tel le Nickel (Ni), le Zinc (Zn) et le Fluor (F). L'étude et la détermination de ces grandeurs optoélectroniques avant et après dopage par le Ni, le Zn et le F a fait l'objet de ce travail. Suivant la littérature [19-23], le choix de l'élément de transition Nickel est due a : (i) l'amélioration de la transmittance avec un large gap optique. (ii) rend un caractère hydrophile des films de  $\text{SnO}_2$  élaborés par spray pyrolyse[28,29,30]. Pour le Zinc a été choisi et utilisé comme dopant dans cette étude pour les raisons suivantes : (i) la faible différence de rayon ionique de  $\text{Zn}^{+2}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) [22-26] et  $\text{Sn}^{+4}$  ( $0.71 \text{ \AA}$ ) [22]. (ii) l'ajout de zinc produit une augmentation du volume du réseau par rapport au  $\text{SnO}_2$  non dopé, ce comportement est dû au mécanisme de substitution de  $\text{Sn}^{+4}$  par  $\text{Zn}^{+2}$  [20]. (iii) le dopage en Zn est bénéfique pour augmenter l'ECB et améliorer la conductivité du  $\text{SnO}_2$ , ce qui entraîne un transfert et une extraction d'électrons améliorés et une recombinaison

de charge supprimée [26]. (iv) la stabilité chimique et thermique des films élaborés des couches minces d'oxyde d'étain dopé zinc (ZTO). (v) Remplacement de l'oxyde de zinc dopé Indium (ITO) par du SnO<sub>2</sub> dopé Zn dans les applications de dispositifs commerciaux afin de réduire les coûts et de surmonter l'indisponibilité de l'indium. Concernant le troisième dopant, le Fluor, à été choisi parce qu'il améliore la conductivité électrique des films à base de SnO<sub>2</sub> qui est une caractéristique importante dans les cellules solaire en couche minces [21,25]. De plus, le fluor s'est avéré être l'utilisation commerciale la plus efficace et la plus réalisée en raison de son faible coût et de sa simplicité. Donc, en raison de l'intérêt croissant que revêt l'oxyde d'étain nous avons choisi dans cette étude d'élaborer des films minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés en utilisant ces éléments cités si dessus dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales, optiques et électriques pour les applications dans les cellules solaires en couche mince comme des électrodes transparentes conductrices.

Notre thèse est divisée en 4 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous faisons un bref résumé sur les propriétés des oxydes transparents conducteurs, notamment l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) non dopé et dopés qu'est l'objectif de notre étude et ses applications sous forme de couches minces. Ce premier chapitre sera aussi l'occasion de comprendre l'effet de différents dopants par différents techniques de dépôts sur les propriétés optiques et électriques et les problèmes qui en découlent. À cet égard, nous présentons les principaux dopants avec le SnO<sub>2</sub> utilisés comme couche transparente conductrice ou tampon dans le développement des cellules solaires en couche mince sera fourni et discuté.

Dans le deuxième chapitre, en décrit le montage expérimental de spray pyrolyse utilisé pour élaborer des films minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés en Ni, Zn ou F sur des substrats en verre ordinaire ainsi que les conditions expérimentales utilisées dans ce travail. De plus, nous ferons un rappelle sur les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail qui sont respectivement : le spectre de diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), le dispositif optique de l'angle de contact, le spectrophotomètre UV-visible et la méthode de quatre pointes/ou l'effet Hall.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de couches minces de SnO<sub>2</sub> pur et dopés en Nickel, Zinc ou Fluor sous différente concentrations de dopant et nous allons discuter de leurs effets sur les propriétés physicochimiques. Afin d'optimiser le meilleur dépôt utilisé comme couche transparente conductrice dans les cellules solaires en couche mince. De plus,

on regroupera une synthèse des résultats optiques et électriques obtenus de ce travail pour les trois dopants d'après les méthodes de caractérisation décrites dans le chapitre II.

Dans le quatrième chapitre, nous avons contribué à une simulation de la transmittance. Nous nous sommes d'abord intéressés à la problématique de l'évolution de la transmittance. Finalement nous présentons les résultats théoriques issus d'un modèle existant dans la littérature.

Enfin, nous donnons une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail de thèse.

## **CHAPITRE I**

### **I. ETAT DE L'ART SUR LES COUCHES SnO<sub>2</sub>**

## **I.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous résumerons les propriétés physiques fondamentales des couches minces de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) et leurs applications. Ensuite, les techniques de dépôts qui sont utilisées pour élaborer des films de SnO<sub>2</sub> et qui seront décrites plus loin.

## **I.2 Propriétés générales des TCOs**

La lumière visible, qui est composée de longueurs d'onde du spectre électromagnétique dans la plage de 380 à 740 nm ou d'énergies dans la plage de 1.7 à 3.3 eV, peut facilement traverser le matériau avec une bande interdite supérieure à 3.3 eV. Ce qui le rend optiquement transparent, car les transitions inter bandes n'ont pas lieu dans le domaine de la lumière visible. Il faut noter que dans ce cas la transparence du matériau qui influe l'admission n'est jamais à 100% et pour cette cause le but rechercher et d'atteindre une transparence supérieurs [16].

Ainsi, on pourrait penser qu'une transparence optique élevée et une conductivité électrique élevée ne vont pas ensemble car la transparence optique d'un matériau semi-conducteur nécessite une énergie de bande interdite minimale d'environ 3.3 eV, ce qui est trop grand pour transférer des électrons dans la bande de conduction à la température ambiante [17].

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) constituent un groupe spécifique de matériaux qui contiennent une transparence et une conductivité élevées. Les TCOs proviennent de différents matériaux. De plus, ce sont typiquement des semi-conducteurs normaux, dopés avec une ou plusieurs sortes d'impuretés. Les dopants et les défauts natifs ont un rôle important dans ces systèmes qui doivent contrôler la conductivité. En conséquence, les défauts participent à la conductivité dans un semi-conducteur, qui est optiquement transparent. Un matériau TCO souhaité aurait plus de 80 % de transmission optique dans le domaine de la lumière visible, une concentration en porteurs de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une résistivité de l'ordre de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  [18].

En 1907, Badeker [19,20] a rapporté que les films TCOs initiaux étaient préparés par oxydation thermique du cadmium. Les chercheurs ne se sont pas intéressés au CdO en raison de sa nature toxique, bien que les films soient électriquement conducteurs et optiquement transparents.

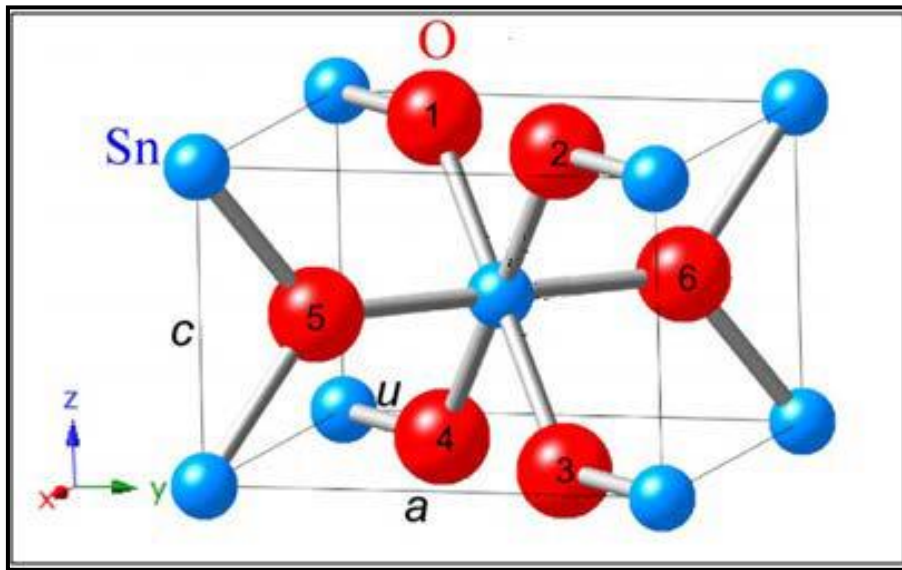
Les semi-conducteurs TCOs importants sont les impuretés dopées SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO et CdO, ainsi que les composés ternaires Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, In<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CdSnO<sub>3</sub> et les oxydes multi-composants contiennent les combinaisons de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub>. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. [20]

### I.3 Dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain (IV) ou l'oxyde stannique, avec la formule SnO<sub>2</sub>, est un semi-conducteur de type n à large bande interdite. Sa forme minérale est appelée cassitérite, qui est le principal minerai d'étain.

### I.4 Propriétés structurelles

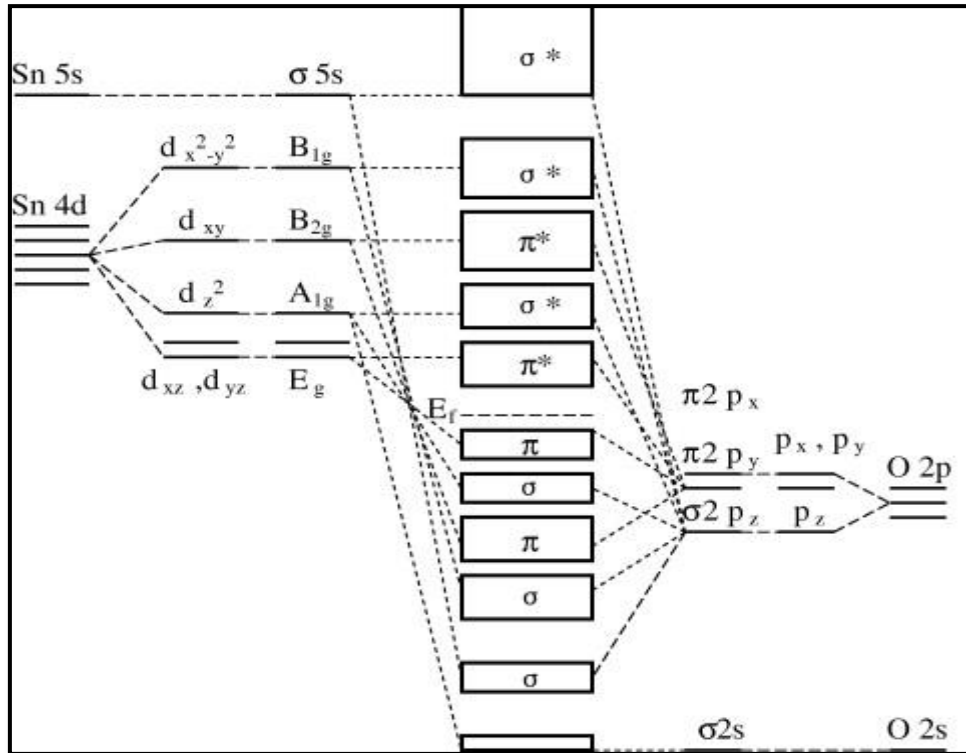
SnO<sub>2</sub> est de la cassitérite avec une structure rutile tétragonale dans les conditions ambiantes [19]. L'étain a la configuration électronique [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>. La cellule unitaire de SnO<sub>2</sub>, comme le montre schématiquement la figure I.1 est tétragonale (a = 0.4378 nm, b = 0.4738 nm, c = 0.3187 nm [16,21]) contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène. Les atomes d'O sont joints pour former un réseau octaédrique et les atomes métalliques occupent régulièrement les sites interstitiels de l'octaèdre d'oxygène. Ainsi, chaque atome de Sn a six voisins d'oxygène les plus proches qui forment un octaèdre déformé. Les atomes de Sn sont situés au centre de l'octaèdre d'oxygène. [21].



**Figure I.1** : Structure de SnO<sub>2</sub> tétragonale cassitérite[22].

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO, avec, M un atome de métal et O un atome d'oxygène. La méthode LCAO (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, n > 2 pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons πp liantes et πp\* anti liantes. L'orbitale 2p de O est

prédominante et contribue principalement à  $\pi p$ , formant le haut de la bande de valence (BV). De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment



**Figure I.2 :** Structure Electronique de la Molécule SnO<sub>2</sub>.

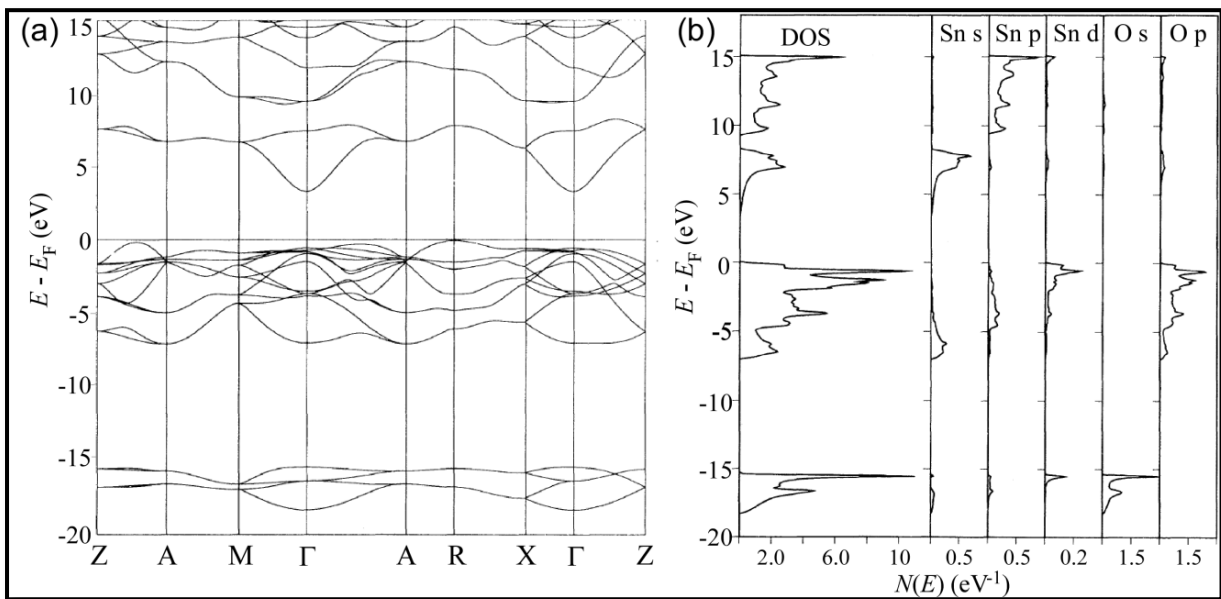
les orbitales  $\sigma s$  liantes et  $\sigma s^*$  anti liantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de  $\sigma s^*$  créant le haut de la bande de conduction (BC). Pour résumer, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O, et, la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M. [22]

### I.5 Structure de bandes de SnO<sub>2</sub>

La structure de bande de SnO<sub>2</sub> ait été étudiée théoriquement [22], Sa structure de bande comme le montre la figure I.2, n'est toujours pas entièrement comprise. Les raisons en sont que la maille élémentaire contient un assez grand nombre d'atomes, c'est-à-dire, deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène, et que l'effet de l'interaction coulombienne sur les états excités du système, faite des expériences optiques, n'est pas négligeable. Le grand nombre d'atomes dans la maille élémentaire conduit à de nombreuses symétrie de bandes, qui sont énergétiquement proches qui induisent des caractères différent au bord de la bande de valence. Il a fallu récemment, pour que l'interaction de Coulomb, puisse être prise en compte, de manière appropriée, dans les calculs théoriques de la structure de bande de SnO<sub>2</sub>. Le

minimum de bande de conduction (MBC) est situés au point  $\Gamma$  de la zone Brillouin, Les bandes de conduction proviennent des états s et p de Sn avec le bord CB en  $\Gamma$  étant principalement de type s. Les bandes de valence supérieures sont principalement dues aux états d de l'étain et P de l'oxygène. Le CBM au centre de la zone  $\Gamma$  est formé d'états Sn 5s. la bande de valence supérieure de 0 eV à -8,1 eV se compose principalement d'états O 2p, mélangés à certains états ,s et p, de Sn . À -16 eV, il y a principalement des états 2s de O (voir Figure I.3).

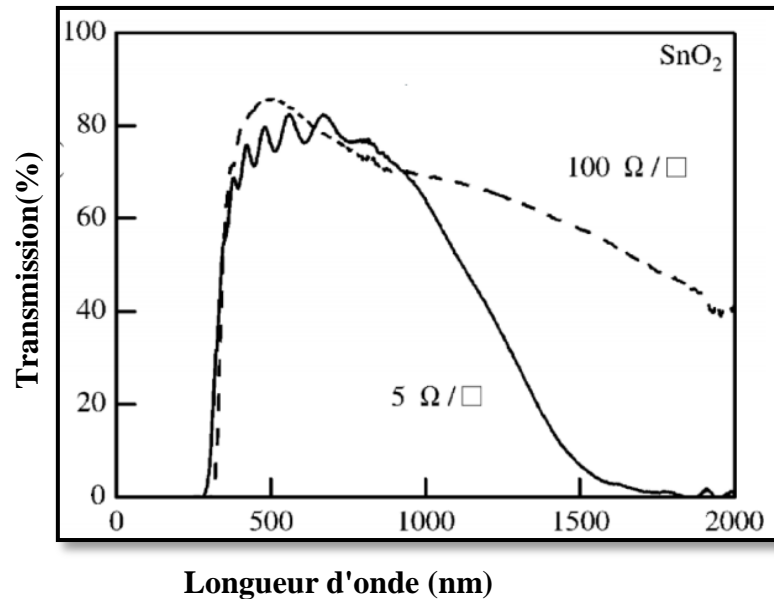
La bande de valence supérieure dans SnO<sub>2</sub> est typique pour de nombreux oxydes. elle est relativement plate. On peut voir qu'au bord de la bande de valence, les états O 2p ainsi que les états Sn 4d contribuent de manière significative à la densité d'états[23]. .



**Figure I.3 :** (a) Structures de bande, et (b) densité des états de SnO<sub>2</sub> [23].

### I.6 Propriétés optiques

Le dioxyde d'étain a une large bande interdite directe (3.6 – 4.2 eV). L'intérêt des revêtements SnO<sub>2</sub> est dû à la coexistence d'une bonne conductivité électrique et d'une grande transparence dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Les spectres de transmission du modèle SnO<sub>2</sub> sont représentés à la figure I.4. Aux courtes longueurs d'onde (hautes énergies), les transitions électron inter bande de la bande de valence à la bande de conduction suppriment la transmission[24,25] , Cependant, la lumière des grandes longueurs d'onde (lumière infrarouge) est réfléchié en raison du bord du plasma. Le spectre visible est compris entre environ 1.7 eV et 3.3 eV (longueur d'onde de 380 à 740 nm)[26,16]. La bande interdite du matériau est supérieure à l'énergie maximale du spectre visible, de sorte qu'aucune lumière n'est absorbée et ne fait que traverser le matériau. Ainsi, il apparaît transparent[27].



**Figure I.4** : Spectre de transmission optique des films de SnO<sub>2</sub> pour différentes conductivités des films [25].

### I.7 Propriétés électriques

En raison des lacunes d'oxygène et des interstitiels d'étain, le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n, une lacune d'oxygène se forme lorsqu'un atome d'oxygène est éliminé dans un site normal et il peut être créé sous l'effet de la température[28].

Dans ce processus, les deux charges réelles négatives, c'est-à-dire deux électrons, de l'ion oxygène sont laissées dans le cristal et des niveaux de donneur peu profonds ont été identifiés respectivement à 0.03 et 0.15 eV en dessous du minimum de la bande de conduction (BCM). Tous ces cas sont proches du BCM de sorte qu'ils ne causeront pas de perte de transparence, mais amélioreront la conductivité en introduisant des électrons porteurs dans la bande de conduction, ceci se produit même à température ambiante et donne aux couches non dopées une résistivité assez faible :  $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [29].

### I.8 Influence du dopage sur les propriétés du dioxyde d'étain

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques du dioxyde d'étain en ayant recours au dopage[31,32]. On peut distinguer deux types de dopage :

- ✚ Le dopage involontaire est lié à l'incorporation d'éléments du substrat dans la matrice influencée par des températures élevées. Nous prenons l'exemple du procédé CVD [26] ou d'autres procédés dans lesquels les dépôts sont réalisés à froid mais nécessitent un recuit à des températures données en fonction de l'objectif fixé. Typiquement dans ce cas, les ions du sodium qui ont de faibles rayonnements

atomiques peuvent facilement passer dans la matrice de la couche mince obtenue où les ions sodium diffusent depuis le substrat de verre sodocalcique.

✚ Le deuxième type de dopage est celui contrôlé , qui consiste à introduire dans la matrice un élément ayant une valence différente de celle des éléments composant l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion « entrant » soit plus faible (proche) que celui de l'ion « hôte » afin de pouvoir générer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution d'étain, soit par substitution d'oxygène.

Dans les deux cas, nous aurons un électron libre dans la bande de conduction. Ainsi, la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charge [32].

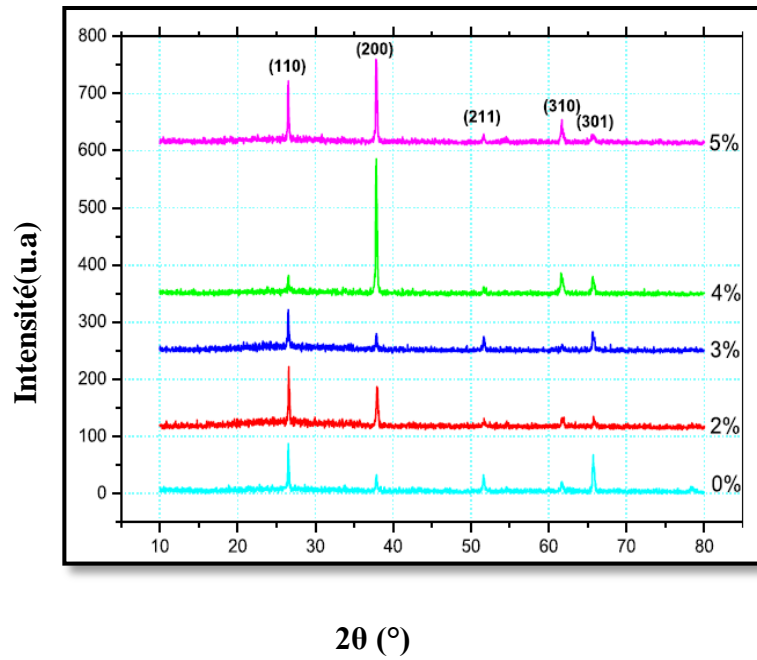
### **I.8.1 Modifications cristallographiques**

Plusieurs études ont traité l'effet de l'introduction d'éléments dopants sur les modifications cristallographiques. La plupart des travaux menés sur ce type d'oxyde ont montré que l'augmentation du taux de tout élément dopant peut générer des modifications de l'orientation cristallographique et affecte la taille des cristaux.

Selon l'élément dopant (Fluor [33] ) et la teneur introduite dans la matrice SnO<sub>2</sub>, le dopage s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites. Ces atomes augmentent les contraintes internes et réduisent la croissance des cristallites. Ceci a une relation directe avec la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation des joints de grains, ce qui affecte principalement les propriétés électriques [34].

Nous avons remarqué que la teneur en Fluor incorporée dans la matrice SnO<sub>2</sub> joue un rôle très important dans la modification cristallographique[35]. Le dioxyde d'étain obtenu par la méthode du spray pyrolyse ne garde pas les mêmes orientations cristallographiques lorsque le taux de dopage en Fluor est élevé [37].

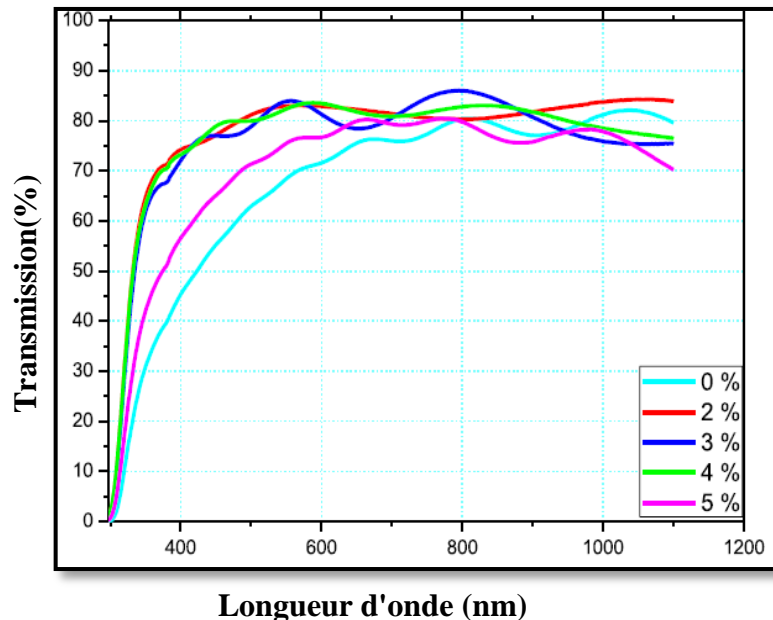
L'introduction de Fluor jusqu'à F/Sn > 4% modifie l'orientation préférentielle et la structure cristalline tend à se détériorer du fait de la substitution de Fluor .



**Figure I.5 :** Spectre RXD des films de SnO<sub>2</sub> dopés F avec différentes concentrations de F [35].

### I.8.2 Modifications des propriétés optiques

Les auteurs [35,37] ont rapporté que les différences observées dans les spectres de transmission sont causées par l'augmentation de la concentration de dopage. De plus, il y a un changement dans les valeurs de l'écart. La transmission dans le domaine Uv-Visible est influencée par le taux de dopage ; voir la figure I.4 [35].



**Figure I.6 :** Spectres de transmission optique de couches minces de F-SnO<sub>2</sub> à différentes concentrations de F [35].

Suivant la littérature, nous constatons que le dopage a une influence sur l'énergie de l'écart [35] (voir le tableau I.1).

SnO <sub>2</sub> :%F	Gap optique, eV
0	3.63
2	3.87
3	3.88
4	3.93
5	3.97

**Tableau I.1** : Influence de la concentration du F sur les valeurs d'énergie de gap des films SnO<sub>2</sub> [35].

### I.8.3 Modifications des propriétés électriques

Comme nous l'avons dit précédemment, l'introduction de dopants peut conduire à une augmentation du nombre de porteurs de charge au sein de la matrice. Ainsi, il peut modifier plus ou moins les valeurs de conductivité du matériau, selon le dopant et la concentration de dopage.

Selon la valence des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou de type p[40]. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou sur l'anion (l'oxygène).

Le dopage peut entraîner une augmentation ou une diminution de la taille des cristallites. Cette variation structurelle provoque des changements dans les propriétés électriques. La diminution du nombre de joints de grains se traduit par une augmentation de la mobilité des porteurs de charge [41 ].

### I.9 Les couches minces

En microélectronique ou nano électronique, une couche mince est un volume de matériaux formés par des éléments chimiques (atomes et molécules), dont l'épaisseur est très réduite, on parle même d'un être géométrique tridimensionnel mais du point de vue pratique il est considéré bidimensionnel, donc une surface. Elle se forme par le dépôt de la matière de manière continue ou discrète dans un intervalle de temps. L'épaisseur qui caractérise une couche mince est variable suivant l'expérience du dépôt, mais généralement, pour des applications en micro/nano électronique elle se situe entre plusieurs micromètres et quelques nanomètres. Pour former une couche mince on a besoin, évidemment, d'une structure sur laquelle le dépôt se fait, c'est le substrat. En fonction du temps, la première couche limite qui se dépose sur le substrat, est la couche initiale, et inversement, la dernière couche qui se

dépose sur les couches déjà déposées est la couche finale. La distance entre les deux couches limites (épaisseur) qui définissent les propriétés physico-chimiques de la structure complète. Plus l'épaisseur est faible et plus il y a une émergence de phénomènes. Cela permet de conférer aux matériaux résultant un caractère applicatif et des applications technologiques [36].

### I.9.1 Mécanismes de croissance des couches minces

Sont des processus complexes physiques et/ou chimiques naturels et/ou induits en laboratoire, qui définissent, créent et régulent la formation puis la croissance d'une couche mince qui vient par empilement successive et former des îlots puis des îles. Les conditions chimiques et thermodynamiques comme : la température, la pression, l'entropie, les éléments chimiques (précurseurs) ...etc., modulent le phénomène de croissance.

#### I.9.1.1 Nucléation

Les atomes atterrissent sur le substrat après avoir perdu de l'énergie cinétique, mais suivant les conditions, certains atomes s'évaporent et d'autres vont diffuser sur la surface pour former des clusters et des îlots.

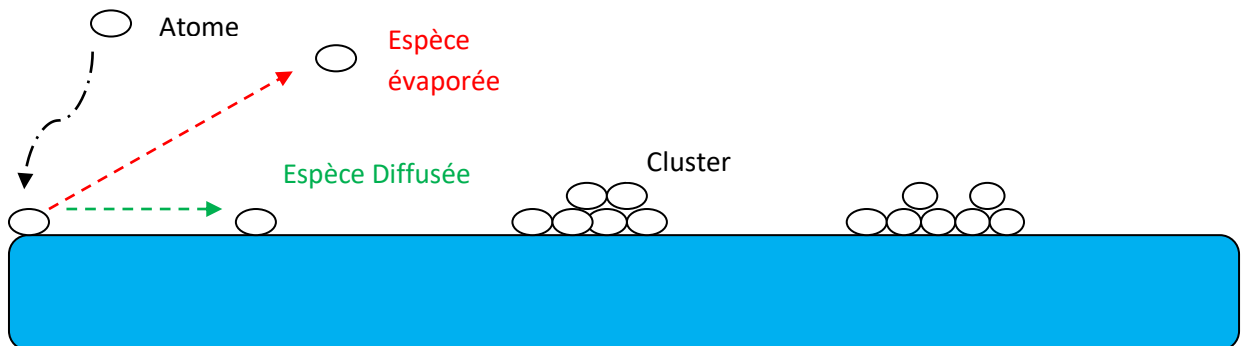
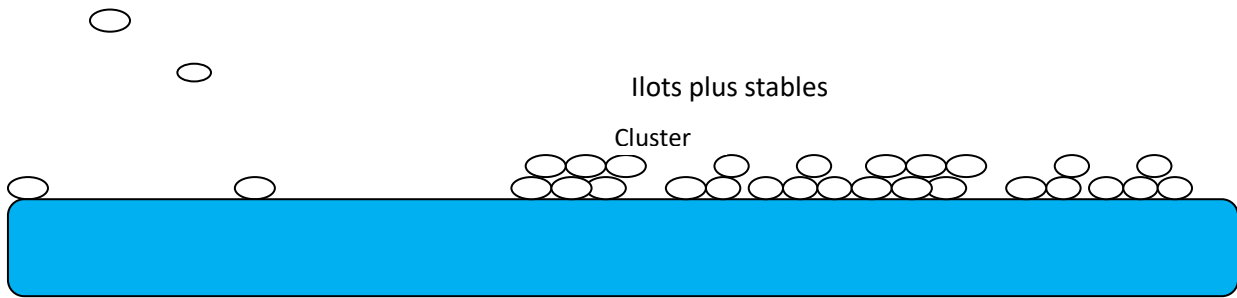


Figure I.7: Schématisation du phénomène de nucléation.

#### I.9.1.2 Coalescence

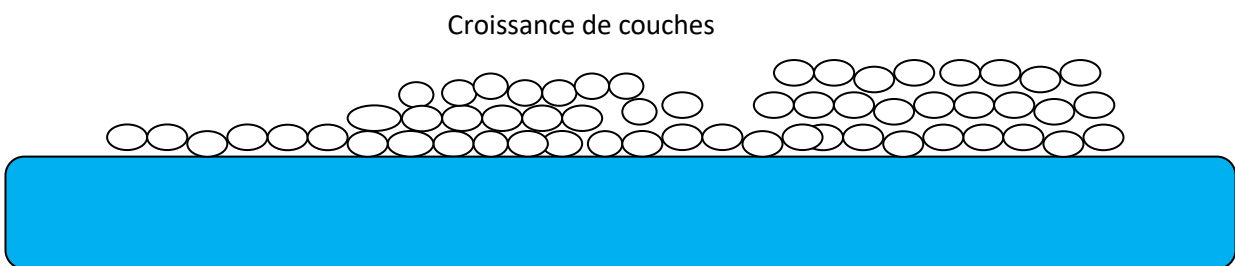
C'est la coalescence, qui va permettre de couvrir toute la surface, c'est l'étape assurée une meilleure stabilité avec le rassemblement des différentes îles devenue d'une densité critique. La figure I.8 schématise le phénomène de coalescence.



**Figure I.8 :** Schématisation du phénomène de coalescence.

### I.9.1.3 Croissance

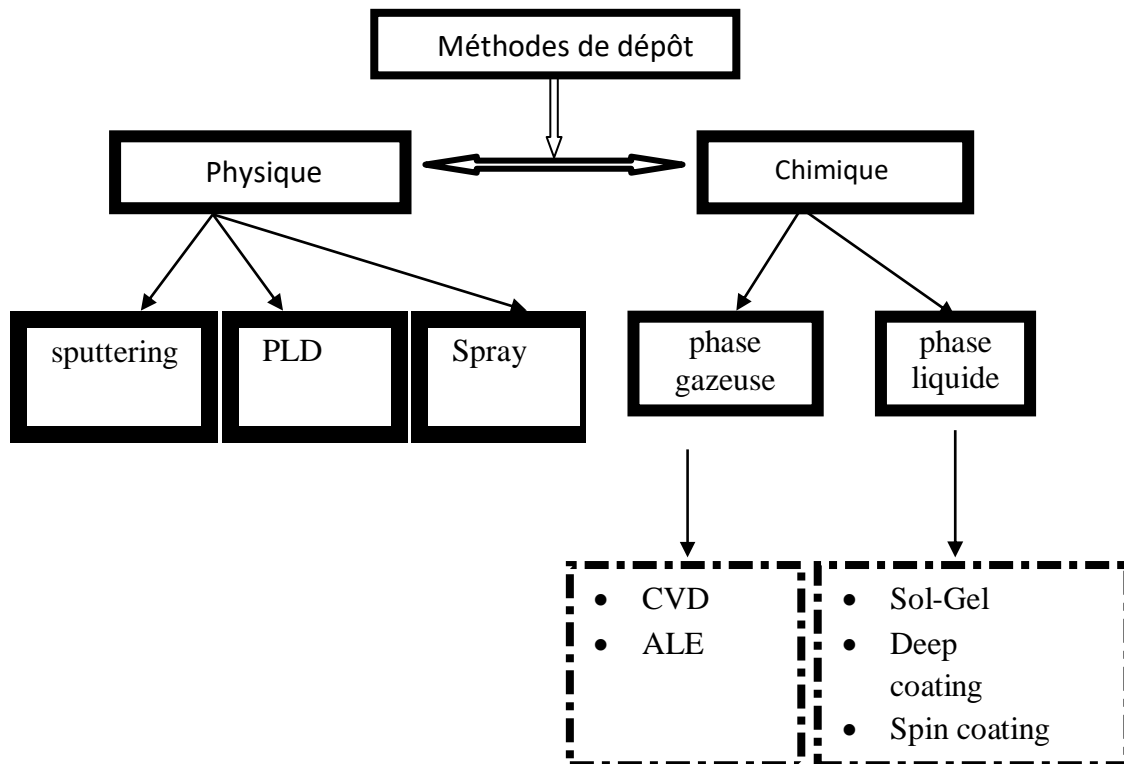
La nucléation va induire la croissance et modifier la composition et la morphologie.



**Figure I.9 :** Schématisation du phénomène de croissance.

### I.9.2 Méthodes de dépôt de couches minces

Les méthodes de dépôt de couches minces peuvent être divisées en deux catégories : méthodes physiques[48,49] et méthodes chimiques (voir la figure I.10).



**Figure I.10:** Quelques Techniques de dépôts de Films minces

Dans les méthodes physiques (dépôt physique en phase vapeur), le matériau source pur est gazéifié par évaporation qui repose sur des processus physiques comme l'évaporation thermique ou par bombardement à partir d'un faisceau énergétique d'électrons, de photons ou d'ions. Le matériau gazéifié se condensera alors sur la surface du substrat pour former une couche solide. Il n'y a pas de réactions chimiques qui se produisent dans l'ensemble du processus.

Dans les méthodes chimiques, le matériau source n'est pas pur car il est mélangé à un précurseur volatil. Une réaction chimique du mélange à la surface d'un substrat produit un film de composition souhaitée tandis que le sous-produit est ensuite éliminé.

Chacune des méthodes précédentes présente des avantages et des inconvénients. Néanmoins, il ne peut être exploité ces revêtements dans le domaine commercial que s'ils peuvent être produits sur une grande surface à faible coût. Par conséquent, les méthodes les plus courantes à utiliser fréquemment est spray pyrolyse en raison de leur simplicité, de leurs résultats reproductibles et de leur capacité à recouvrir des substrats de grande surface. Les sections suivantes incluent tous les détails sur les méthodes de dépôt de couches minces.

### **I.9.2.1 Méthodes physiques**

Certaines des méthodes de dépôt physique sont décrites dans les sections suivantes.

#### **I.9.2.1.1 Evaporation sous vide**

Le processus d'évaporation sous vide est une technique très simple, appropriée et couramment utilisée. L'évaporation du matériau, dans cette méthode, se produit dans une chambre à vide. Il est nécessaire de fournir une quantité suffisante de chaleur à l'évaporateur pour obtenir la pression de vapeur nécessaire et le matériau évaporé est autorisé à se condenser sur le substrat maintenu à une température souhaitée. L'évaporation sous vide est disponible pour de nombreux matériaux, en particulier les métaux, mais pas pour les métaux réfractaires qui ont de faibles pressions de vapeur. En chauffant les matériaux, la pression de vapeur est augmentée à un niveau où l'évaporation et la sublimation ont lieu.

Les principaux paramètres du processus sont le matériau du substrat, les températures de la source et du substrat, la distance source-substrat et la pression. Cette technique ouvre la porte à différentes conceptions de sources, qui impliquent des filaments chauffés par résistance, des faisceaux d'électrons, des creusets chauffés par induction radiofréquence, etc.

### I.9.2.1.2 Dépôt laser pulsé (PLD)

Le PLD est un procédé thermique modifié utilisé pour le dépôt d'alliages et/ou de composés avec des substances chimiques contrôlées. Un laser pulsé de haute puissance, en dépôt laser, est irradié dans la cible de matériaux sources à travers une fenêtre en quartz. Pour augmenter l'intensité énergétique de la puissance laser sur la source cible, une lentille de quartz est nécessaire. Les atomes éliminés ou évaporés de la surface sont rassemblés sur des surfaces de substrat proches pour former des films minces (voir la figure I.11). Le matériau cible est chauffé par voie topique jusqu'au point de fusion, fondu et vaporisé sous vide. Le laser pulsé peut fournir des électrons photo-émis à partir de la cible pour former un panache de plasma et le processus d'évaporation serait compliqué en raison des opérations thermiques et plasma y compris ensemble. La meilleure utilisation de différents paramètres tels que l'énergie d'ablation, le niveau de vide de base, le réglage de la pression d'oxygène, la distance entre la cible et le substrat et la température des substrats peut conduire au taux de dépôt requis et à la qualité structurale.

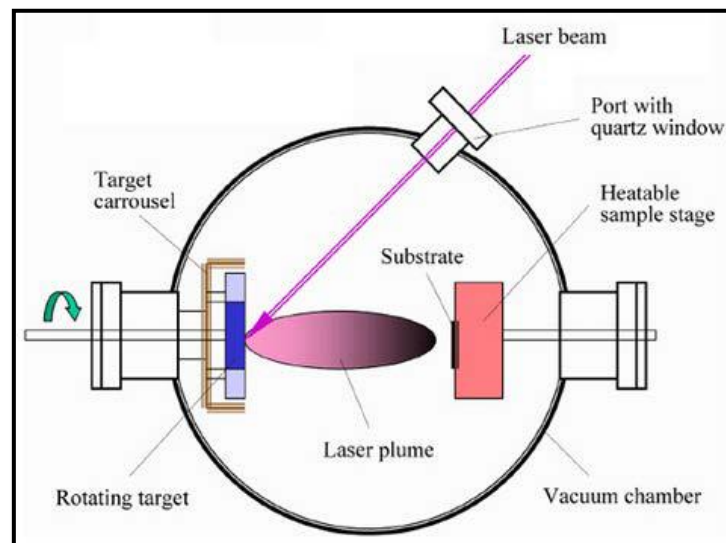


Figure I.11 : Schéma général du PLD.[30]

### I.9.2.1.3 Processus de pulvérisation

La pulvérisation cathodique [50] est l'une des techniques les plus polyvalentes utilisées pour le dépôt de conducteurs transparents lorsque des films de qualité périphérique sont requis. Le processus de pulvérisation produit des films avec une composition mieux contrôlée, fournit des films avec une plus grande adhérence et homogénéité et permet un meilleur contrôle de l'épaisseur du film. Le processus de pulvérisation cathodique implique la création

d'un plasma gazeux généralement un gaz inerte tel que l'argon en appliquant une tension entre une cathode et une anode.

Le porte-cible est utilisé comme cathode et l'anode est le porte-substrat. Le matériau source est soumis à un bombardement intense par des ions. Par transfert de quantité de mouvement, des particules sont éjectées de la surface de la cathode et elles diffusent loin de celle-ci, déposant un film mince sur le substrat. La pulvérisation est normalement effectuée à une pression de  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  Torr.

Normalement, il existe deux modes d'alimentation du système de pulvérisation ; polarisation en courant continu (DC) et radiofréquence (RF) (voir la figure I.12). Concernant le système de pulvérisation à courant continu, la tension continue est appliquée entre la cathode et l'anode. Cette méthode est limitée aux matériaux conducteurs uniquement. Alors que le système de pulvérisation RF est pratique pour les matériaux conducteurs et non conducteurs ; un générateur haute fréquence (13.56 MHz) est relié entre les électrodes du système. Lorsque la source de pulvérisation utilise un champ magnétique à la surface de la cible de pulvérisation, ce processus est appelé pulvérisation magnétron.

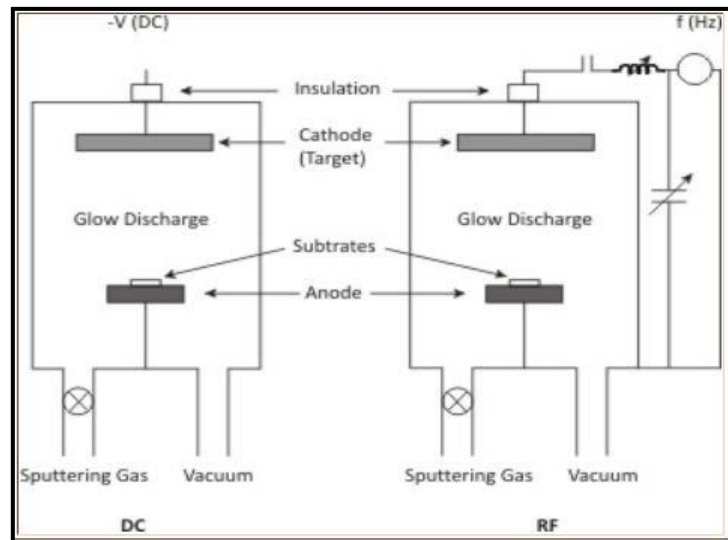


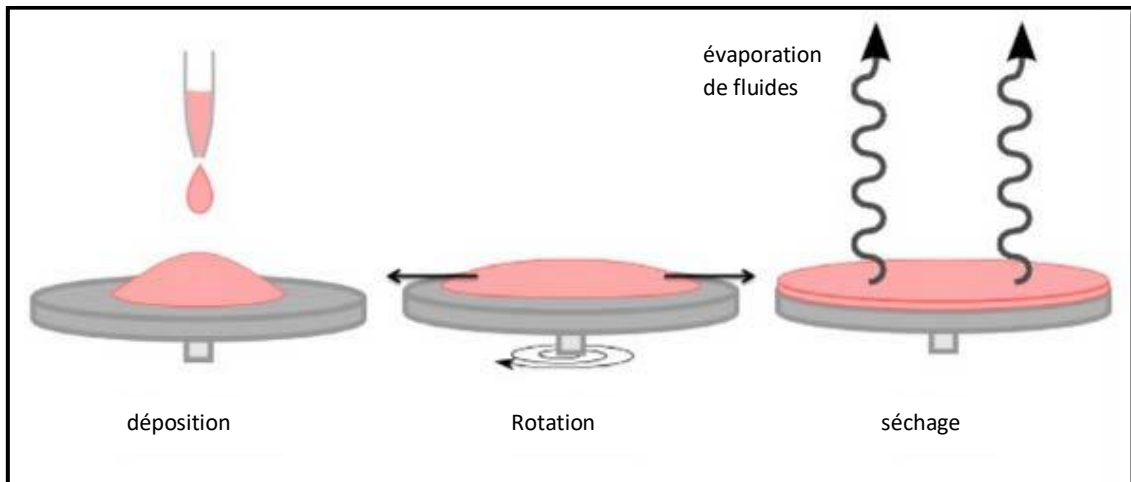
Figure I.12 : Schéma du processus de pulvérisation DC et RF.[38]

## I.9.2.2 Méthodes chimiques

### I.9.2.2.1 Revêtement par centrifugation

Le revêtement par centrifugation [51] est une technique couramment utilisée pour déposer des films minces sur les surfaces des plaquettes. Dans ce processus, une quantité supplémentaire d'une solution est déposée sur un substrat, cette dernière tourne rapidement autour d'un axe vertical jusqu'à la zone de revêtement. Le liquide diffuse également sur la

surface du substrat et forme des films minces en raison de la puissance centrifuge. La technique comprend des comportements d'écoulement et d'évaporation des fluides qui permettent généralement la construction de revêtements uniformes (voir la figure I.13).



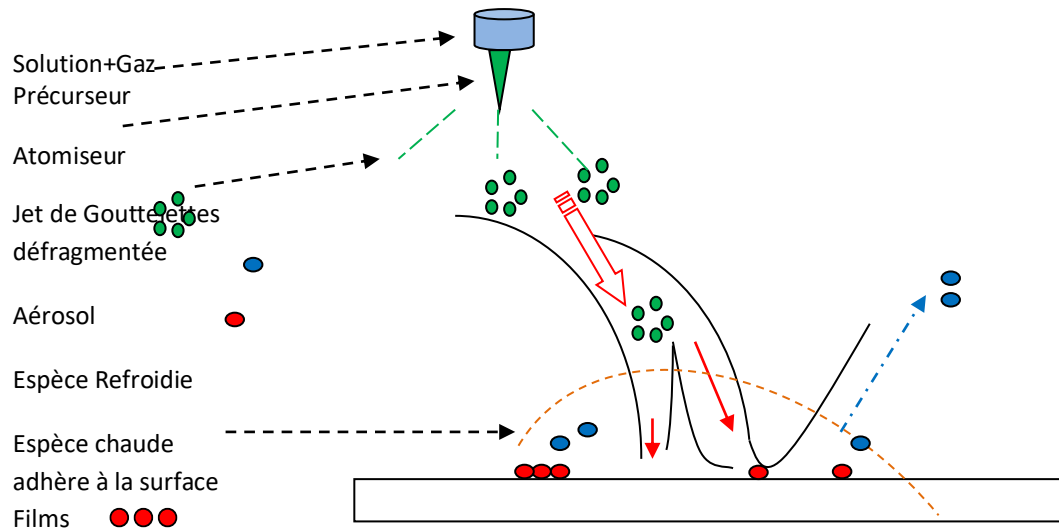
**Figure I.13** : Illustration schématique du processus de revêtement par centrifugation.

#### I.9.2.2.2 Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse (SP) est un processus dans lequel un film mince est déposé en pulvérisant une solution sur une surface chauffée, où les constituants réagissent pour former un composé chimique. Les réactifs chimiques sont choisis de manière à ce que les produits autres que le composé recherché soient volatils à la température de dépôt. Cet équipement de pyrolyse par pulvérisation est composé de trois zones : (i) la zone de pulvérisation ultrasonique, qui comprend le système de génération de brouillard d'une source liquide avec un atomiseur à ultrasons et le système de transport de gouttelettes avec un gaz porteur ; (ii) une zone de chauffage dans laquelle la gouttelette est chauffée; et (iii) la zone de pompage, qui consiste à pomper les gaz évaporés/décomposés et à piéger les poudres produites. Un diagramme schématique simple de la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique est illustré à la figure I.14. Cette méthode est utile pour obtenir des poudres ultrafines avec une petite taille de particules ( $<1 \mu\text{m}$ ), une pureté élevée, une porosité élevée et une grande surface [41].

Les atomiseurs se divisent en plusieurs catégories, voici ceux qui sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air)
- Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine).
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé).



**Figure I.14** : Mécanisme simplifié de Spray Pyrolyse [37].

Cette technique comprend plusieurs avantages que nous citons dans le tableau I.2.

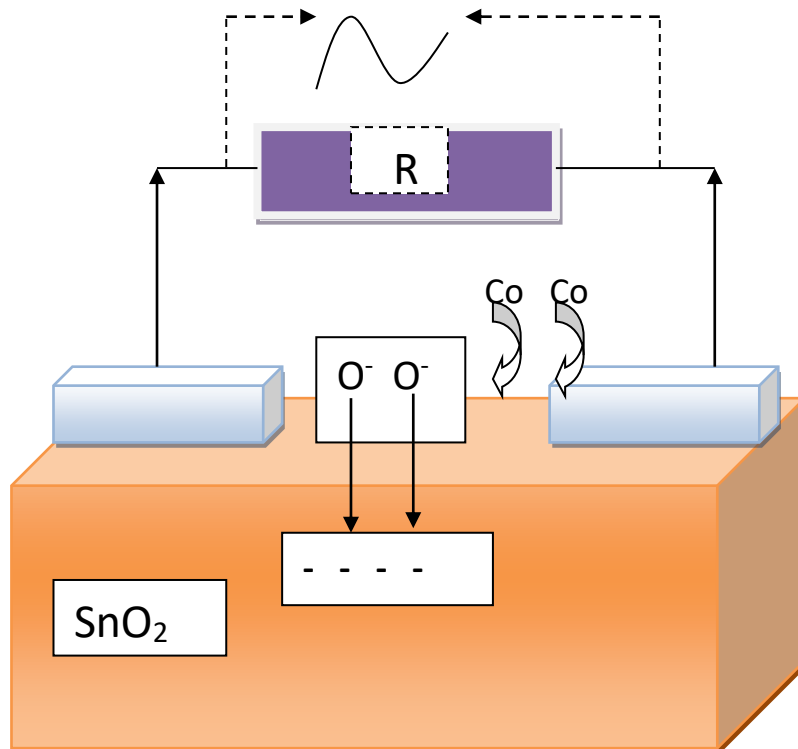
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non couteuse</li> <li>• Ne requiert pas un vide intense</li> <li>• Technique simple avec grande productivité</li> <li>• Simple contrôle de composition</li> <li>• Simple contrôle du débit</li> <li>• Dopage par n'importe quel élément ajouté à la solution spray.</li> <li>• Dépôt possible à 100°C jusqu'a 500°C</li> <li>• Capacité de production à l'échelle industrielle.</li> <li>• possibilité d'ajouter des éléments nouveaux Même pendant le dépôt.</li> <li>• Revêtement uniforme à large surface</li> <li>• Ne produit pas des excès de chaleurs qui empêche le dépôt.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité d'oxydation non désirée lorsque le dépôt est fait à l'air libre.</li> <li>• Difficile de fixer la température dans l'enceinte (growth);</li> <li>• Le nozzle doit être remplacé à chaque utilisation durable</li> <li>• La qualité des films fortement dépendante de la taille des gouttelettes et le nozzle.</li> </ul>

**Tableau I.2** : Avantages et inconvénients de l'utilisation de la méthode spray pyrolyse.

## I.10 Applications des couches minces de SnO<sub>2</sub>

### I.10.1 Capteurs de gaz

L'activité d'un capteur de gaz semi-conducteur[44] électrique dépend de la variation de conductivité électrique que les matériaux semi-conducteurs lui font face lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère gazeuse de différents composants. Ainsi, un circuit électrique évalue cette réponse et le changement de résistance produit est utilisé comme signal de sortie pour l'instrument. Le capteur est généralement constitué d'un film d'oxyde semi-conducteur sur un substrat isolant avec deux électrodes métalliques liées[43]. Le dioxyde d'étain est l'un des oxydes les plus employés pour cette application. Un modèle de capteur de gaz SnO<sub>2</sub> est présenté à la figure I.15 pour détecter le monoxyde de carbone CO. La réaction du CO avec les ions oxygène adsorbés en surface conduit à la formation de CO<sub>2</sub> et d'électrons libres qui augmentent la conductivité électrique afin d'atteindre l'objectif de détection du CO.[44,48]



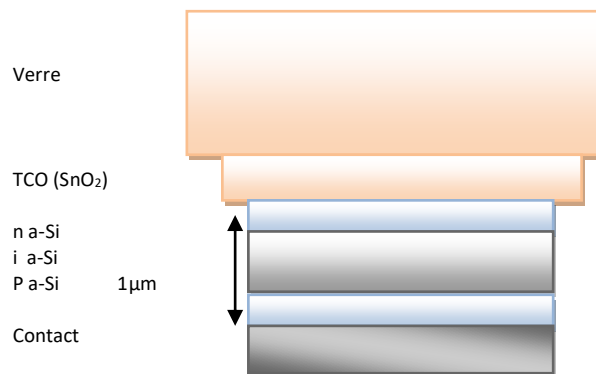
**Figure I.15 :** Exemple de détecteur de CO basé sur une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

Park[42] a réalisé des films de dioxyde d'étain sur un substrat de verre qui ont été examinés en tant que capteurs de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans l'oxygène. Des couches minces de SnO<sub>2</sub> avec une certaine surface élevée pour les capteurs de NO<sub>2</sub> ont été préparées en adoptant la procédure de pyrolyse par pulvérisation.

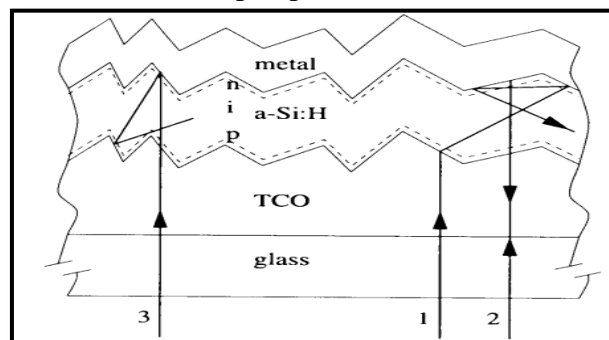
La proportion entre la résistivité avant et après l'exposition au gaz est connue sous le nom de sensibilité du capteur. Salehi et al. prouvent que le dopage est très crucial dans l'augmentation de la sensibilité en optimisant la concentration de dopant comme le dopage d'indium de la couche SnO<sub>2</sub> pour détecter le CO.[39]

### I.10.2 Cellules solaires

Les revêtements de dioxyde d'étain sont largement utilisés dans les cellules solaires[47] à couches minces préparées à partir de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Ce type de cellules solaires est composé d'une plaque de verre, recouverte d'un oxyde conducteur transparent, par exemple du dioxyde d'étain, d'une structure p-i-n préparée à partir de a-Si:H et d'une électrode métallique, comme illustré à la figure I.16. La couche de silicium amorphe est déposée sur la face supérieure de la couche TCO. De plus, la couche de dioxyde d'étain est importante pour avoir une transparence élevée dans la région visible, une conductivité élevée et une diffusion optimale de la lumière pour un processus optimal de la cellule solaire. En diffusant la lumière sur une surface rugueuse, la lumière peut être piégée dans la couche a-Si:H pour augmenter l'absorption de la lumière, comme représenté sur la figure I.17



**Figure I.16 :** Structure d'une cellule solaire en silicium amorphe pin[31]



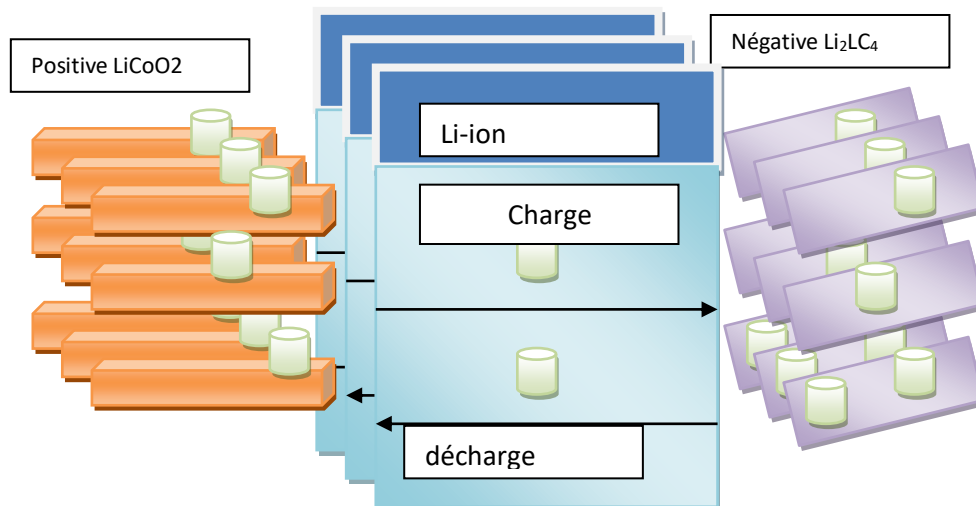
**Figure I.17 :** Schématisation de l'effet de piégeage de la lumière.

### I.10.3 Batteries au lithium-ion (LIBs : Lithium-Ion Batteries)

Semblable à d'autres batteries, une batterie lithium-ion rechargeable est constituée d'un ou plusieurs compartiments générateurs d'énergie appelés cellules. Chaque cellule a principalement trois constituants : une électrode positive, une électrode négative et un produit chimique appelé électrolyte entre eux. L'électrode positive est généralement constituée d'un composé chimique qui est l'oxyde de lithium-cobalt (LiCoO<sub>2</sub>) ou, dans les batteries les plus récentes, de phosphate de fer au lithium (LiFePO<sub>4</sub>). L'électrode négative est couramment en carbone (graphite (LiC<sub>6</sub>)) et l'électrolyte est différent selon le type de batterie.

Pendant que la batterie se charge, l'électrode positive au lithium-oxyde de cobalt libère certains de ses ions lithium qui se déplacent à travers l'électrolyte vers l'électrode négative en graphite et y restent. La batterie absorbe et stocke de l'énergie pendant cette opération. Lorsque la batterie se décharge, les ions lithium se retirent à travers l'électrolyte vers l'électrode positive, générant l'énergie qui alimente la batterie. Dans les deux cas, les électrons roulent dans la direction opposée aux ions autour du circuit extérieur (voir la figure I.18).

Les LIBs ont fait l'objet de nombreuses attentions en raison de leur haute densité d'énergie, de leur puissance élevée, de leur décharge douce et de leur légèreté. De plus, il est écologiquement inoffensif [45]. Le matériau de l'électrode est l'un des constituants essentiels pour la mise au point des LIBs. Il a une contribution très importante dans l'établissement de la batterie. En comparaison avec le graphite utilisé dans le commerce, SnO<sub>2</sub> s'est avéré être l'un des matériaux d'anode les plus favorables pour les LIBs à haut rendement [46,49]



**Figure I.18** : Principe de la batterie Li-ion.[46]

#### **I.10.4 Revêtements à faible émissivité**

Le verre à faible émissivité (verre à faible émissivité) est utilisé pour réfléchir la chaleur transmise par le rayonnement infrarouge à longue longueur d'onde, généralement d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Ceci peut être réalisé en enduisant le verre d'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO<sub>2</sub>:%F). Les caractéristiques requises de ce revêtement sont une transmission visible élevée et une réflectivité infrarouge élevée. Par conséquent, l'épaisseur des couches a un rôle essentiel puisqu'une épaisseur plus élevée conduit à une réflectivité infrarouge plus élevée mais à une transmission visible plus faible. En général, la couche FTO a une épaisseur de 300 à 400 nm [46].

## **CHAPITRE II**

### **II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CHARACTERISATION**

## II.1 Introduction

Comme indiqué dans le chapitre précédent, différentes techniques ont été utilisées pour élaborer des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés comme le sol-gel, le PLD, le CVD, etc. Cependant, beaucoup d'entre elles présentent des inconvénients, par exemple un long temps de post-traitement (recuit) ou des cibles coûteuses. Dans cette étude, nous utilisons la technique spray pyrolyse car elle est peu coûteuse, c'est donc la plus adéquate dans l'exploitation commerciale en raison de sa capacité à offrir des films de haute qualité. Dans ce chapitre, au tout début, nous présentons le principe de fonctionnement de cette méthode de dépôt utilisée pour l'élaboration des films d'oxyde d'étain non dopé et dopés en Nickel, Zinc et Fluor. Ensuite, nous décrivons les différentes méthodes retenues pour les caractérisations de nos films élaborés, tels que : propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques.

## II.2 Préparation des solutions

Le précurseur utilisé est le chlorure d'étain dihydraté (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) et les sources de dopages sont le NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, le Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et le NH<sub>4</sub>F. Le précurseur et le composé de chaque dopant sont dissous dans de l'eau distillé et le méthanol à température ambiante. Trois types de solutions ont été préparés de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O avec les différents sources de dopants en fonction de différents concentrations sont présentées ci-dessous dans le tableau II.1

Précurseur	Concentration de dopage (at.%)	Mol (0.1 M)	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat, (cm)	Temp. de substrat, (°C)	Débit (ml/min <sup>-1</sup> )
SnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O + NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0	0.1	10	17	400	8
	5.6					
	9.1					
	12.1					
	15.3					
SnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O + (Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O)	0					
	5.6					
	9.1					
	12.1					
SnCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O + (NH <sub>4</sub> F)	0					
	5.6					
	9.1					
	12.1					

**Tableau II.1:** Résumé des conditions expérimentales des films de SnO<sub>2</sub> pur et dopés %Ni, %Zn et %F.

### II.2.1 Propriétés des éléments utilisés

#### ✚ Chlorure d'Etain Hydrate

**Formule chimique:**  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Etat physique:** solide

**Masse moléculaire:** 225.63 (g/mol)



**Figure II.2 :** Image de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### ✚ Hexa hydratée de chlorure de nickel II

**Formule chimique :**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**État physique :** solide

**Masse molaire :**  $129.599 \pm 0.004$  g/mol



**Figure II.3 :** Image de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### ✚ Acétate de Zinc

**Formule chimique :**  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**État physique :** solide

**Masse molaire :** 219.50 g/mol



Figure II.4 : Image de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### Fluorure d'ammonium

**Formule chimique :**  $\text{NH}_4\text{F}$

**État physique :** solide

**Masse molaire :**  $37.0369 \pm 0.0005 \text{ g/mol}$



Figure II.5 : Image de  $\text{NH}_4\text{F}$

## II.3 Préparation des échantillons

### II.3.1 Choix du substrat

Le substrat est un élément principal pour la croissance des couches minces. Dans ce travail, nous avons choisi les lames de verre ordinaire comme substrats d'une surface égale à  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ . Les raisons de ce choix sont :

- La compatibilité entre le coefficient de dilatation du verre et le  $\text{SnO}_2$  qui réduisent la contrainte à l'interface film/substrat.
- Raisons économiques.
- Haute transparence.

### II.3.2 Nettoyage du substrat

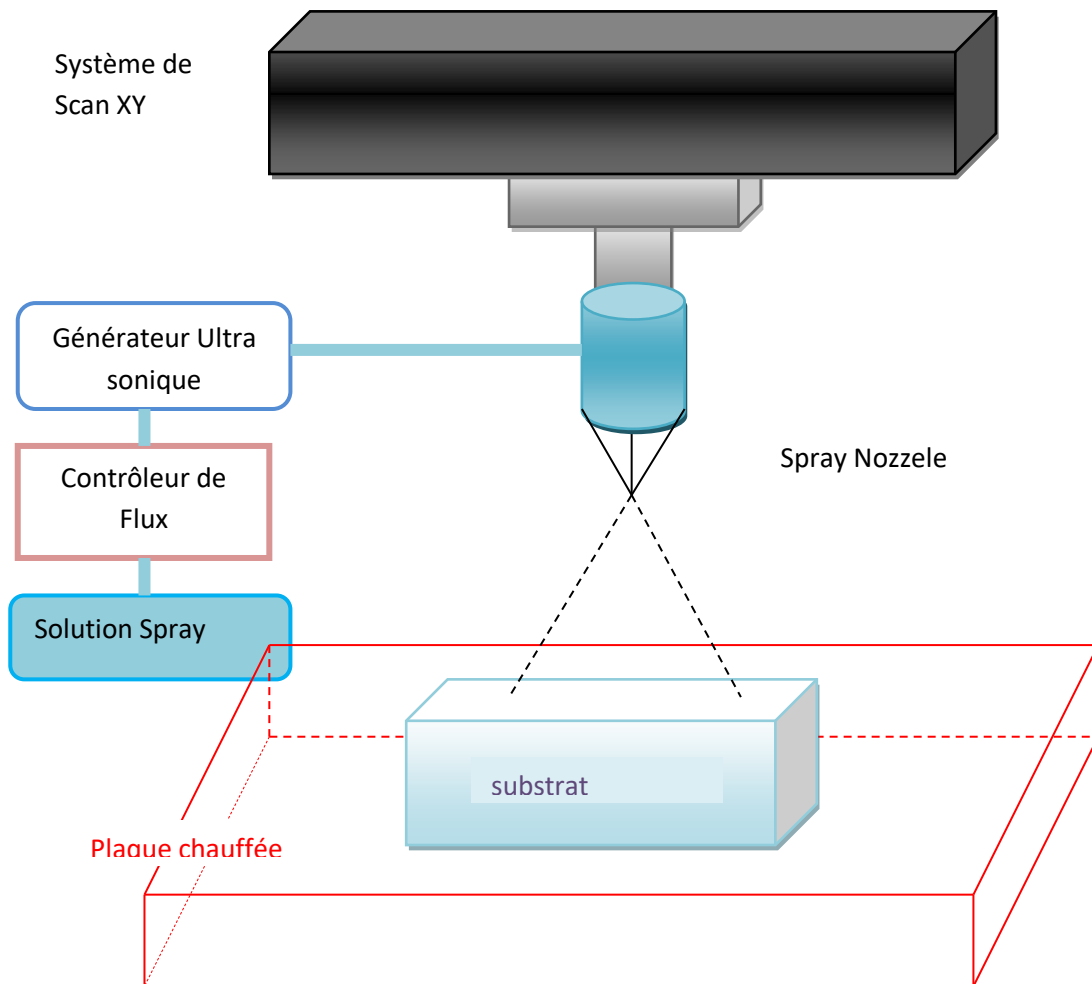
La pureté et l'état de surface sont les principaux responsables de l'adhérence et de la qualité des films minces. Par conséquent, la méthode de nettoyage de la surface de nos substrats est la suivante :

- L'utilisation d'un stylo à pointe en diamant pour couper les substrats.

- Dégraissage dans un bain avec une solution savonneuse pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Rinçage à l'acétone pendant 5 min.
- Nettoyage au bain d'eau distillée.
- Séchage à l'aide d'un sécheur.

#### II.4 Technique de spray pyrolyse

Ce travail a été réalisé au laboratoire des couches minces et interface (LCMI) de l'Université de Constantine 1. La technique employée pour déposer les films minces de SnO<sub>2</sub> pur et dopés est le spray pyrolyse. La figure II.6 montre le schéma de spray pyrolyse mis en place pour déposer nos films.



**Figure II.6:** diagramme schématique du système de spray de Holmarc (ultra sonique)

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages:

- La simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.

- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des films déposés.
- Le faible coût.

#### II.4.1 Procédure expérimentale

La procédure expérimentale de dépôt suivie pour élaborer nos films est résumée dans le diagramme suivant.

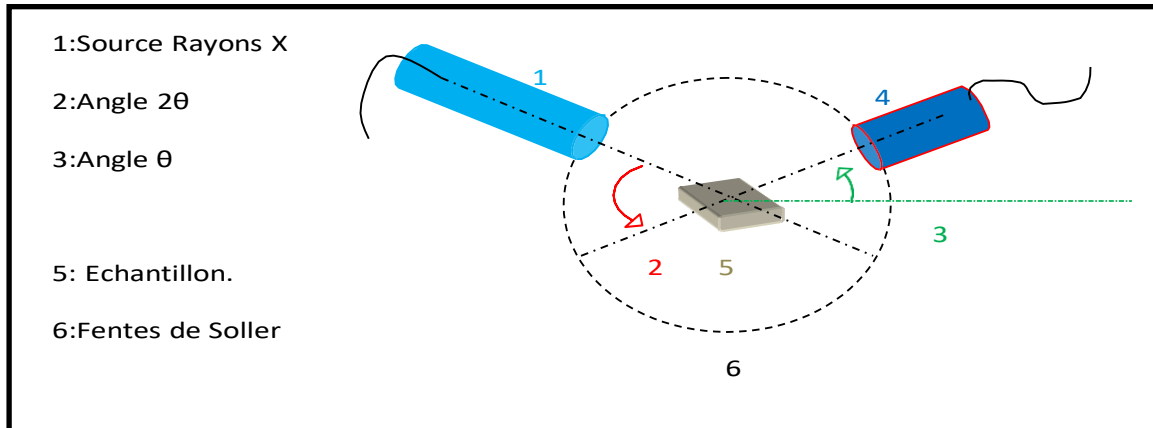
ape	Action
	Début
1	Alimenter le boîtier Spray
2	Alimenter le compresseur
3	Alimenter le PC
4	Enter les paramètres du programme
5	Placer le substrat du verre sur la plaque chauffante
6	Fixer la température du travail
7	Fixer la distance bec- porte Substrat
8	Exécuter le programme
9	Refroidir le support substrat jusqu'à 27°C
10	Sortir l'échantillon
	Fin

**Tableau II.2 :** Etapes de manipulation pour effectuer le dépôt.

## II.5 Techniques de Caractérisations

### II.5.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction est un phénomène par lequel les rayons X sont réfléchis par les atomes d'un solide cristallin (voir la figure II.7). Les rayons X diffractés créent un motif qui montre l'orientation structurale de chaque atome dans un composé donné.



**Figure II.7 :** Architecture de base d'un diffractomètre à rayons X (DRX).

La loi de Bragg est considérée comme le principe fondamental de la diffraction des rayons X. Lorsque les rayons X monochromatiques affectent les atomes d'un réseau cristallin, chaque atome agit comme une source de diffusion. Comme le montre la représentation schématique de la figure II.8, le réseau cristallin fonctionne comme un groupe de plans réfléchissants parallèles. L'intensité des rayons réfléchis atteint le maximum à des angles particuliers (interférence constructive) lorsque la différence de chemin entre deux ondes réfléchies provenant de deux plans différents dans un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X. C'est ce qu'on appelle la loi de Bragg qui se traduit par la relation suivante [52]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

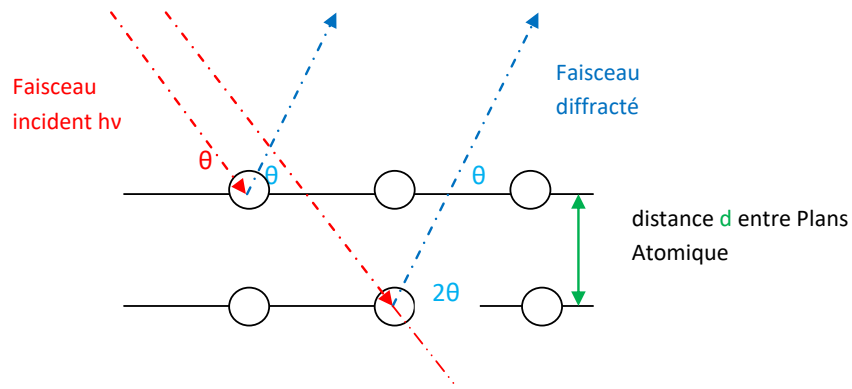
Où,

$d_{hkl}$  : espacement inter planaire.

$\theta$  : angle de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$n$  : ordre de diffraction.



**Figure II.8 :** Description schématique de la loi de diffraction de Bragg.

La diffraction des rayons X fournit une série d'informations sur la structure cristalline, l'orientation, la taille des cristallites et la contrainte dans les films. Dans cette étude, nous avons mesuré les propriétés cristallines des films par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type Equinox 100 de l'Université Larbi Ben M'hidi de Oum el Bouaghi (voir la figure II.9). La longueur d'onde de l'anticathode de cuivre est la raie K-alpha du cuivre ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ). La configuration symétrique à  $2\theta$  classique permet de sonder les plans parallèles à la surface, dans une gamme d'angle de  $10$  à  $100^\circ$ .



**Figure II.9 :** Image de diffractomètre utilisé.

Les diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement sont comparés aux fichiers JCPDS (41-1445) [52]. Le spectre DRX de  $\text{SnO}_2$  non dopé préparé à  $400^\circ\text{C}$  par spray pyrolyse est présenté dans la figure II.10.

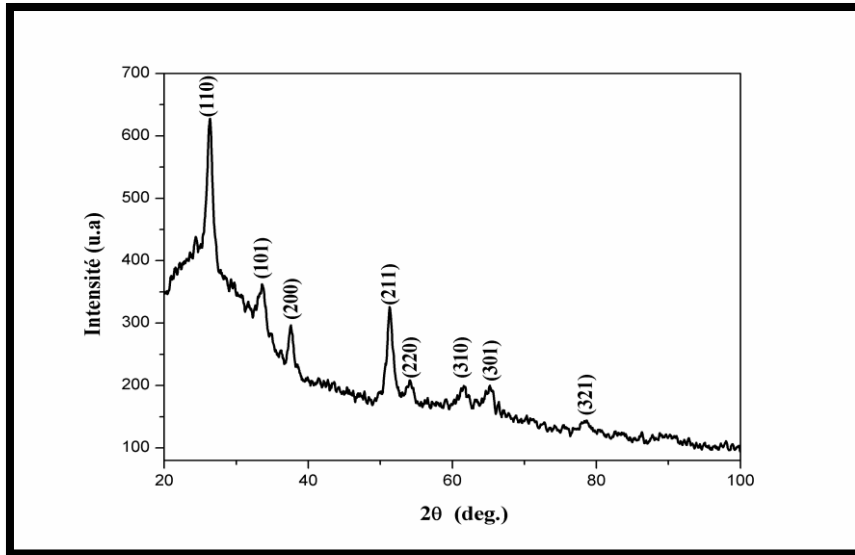


Figure II.10 : Diagramme de diffraction des rayons X de film SnO<sub>2</sub> pur.

### II.5.1.1 Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites des dépôts est estimée à partir de la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction la plus intense par la formule de Scherrer comme suit [53] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où, D est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés,  $\beta$  est la FWHM en radians et  $\theta$  est l'angle de Bragg.

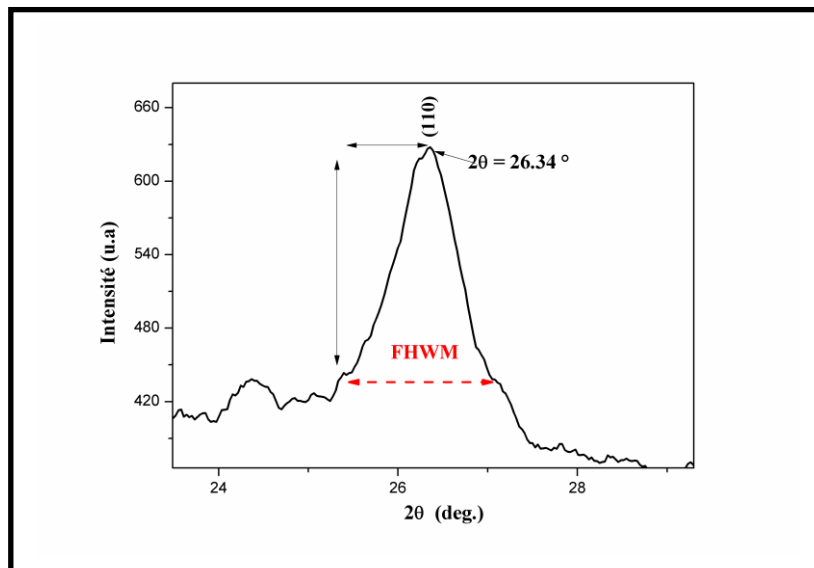


Figure II.11 : FWHM correspondant au pic (110) de SnO<sub>2</sub> et l'angle  $2\theta = 26.34^\circ$ .

### II.5.1.2 Détermination de la déformation

Pour estimer la déformation ( $\epsilon$ ), la relation suivante est utilisée [52-53] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.3})$$

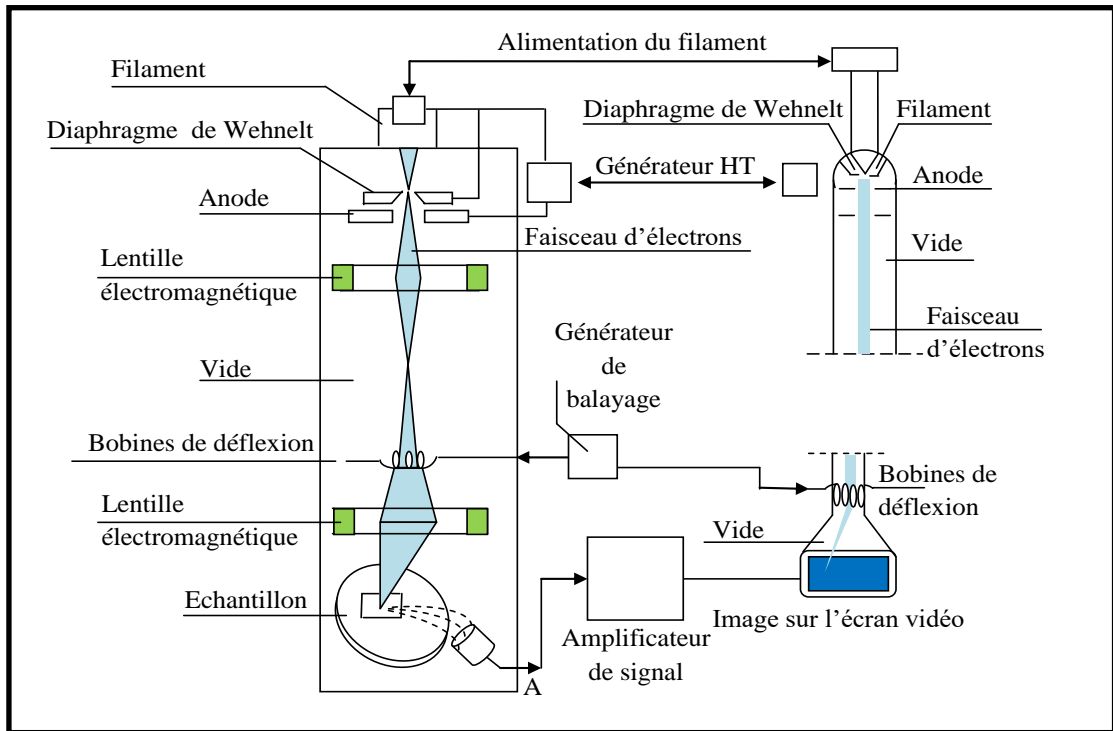
### II.5.1.3 Détermination de la densité des dislocations

La densité des dislocations ( $\delta$ ) est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal, a été estimée en utilisant les valeurs de taille des cristallites et la formule de Williamson et Smallman [53] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.4})$$

### II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilise un rayon d'électrons à haute énergie par des canons à électrons afin d'obtenir des images haute résolution de la surface de l'échantillon. Ce rayon est accéléré vers les échantillons (avec un potentiel électrique positif) tout en se concentrant à l'aide d'ouvertures métalliques et de lentilles électromagnétiques. Dans la dernière lentille, le MEB est constitué de groupes de bobines qui permettent de dévier le faisceau d'électrons d'avant en arrière à travers l'échantillon (voir la figure II.12). La formation d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de rayons X caractéristiques et continus, d'électrons Auger et de photons de différentes énergies résulte du bombardement de la surface de l'échantillon avec des électrons de haute énergie [54,55]. Les principaux impacts sur les électrons d'un faisceau frappant l'échantillon sont la diffusion élastique (la perte d'énergie est négligeable avec changement de direction) et la diffusion inélastique (perte d'énergie avec changement de direction négligeable). La cause majeure de la diffusion élastique est les interactions avec les noyaux des atomes et conduit à des écarts importants par rapport à la direction du faisceau incident. La diffusion inélastique résulte de deux mécanismes, l'interaction inélastique avec le noyau atomique et l'interaction inélastique avec les électrons liés. L'électron en mouvement libère de l'énergie dans le champ de Coulomb du noyau et envoie un rayonnement X blanc ou continu lorsqu'une diffusion inélastique se produit par interaction avec le noyau atomique. L'énergie est transférée du faisceau d'électrons à l'électron faiblement lié qui est émis si une diffusion inélastique se produit entre un électron faiblement lié sur une enveloppe externe de l'atome et un électron du rayon incident. Les électrons émis par ce processus sont appelés électrons secondaires. Néanmoins, ces électrons sont généralement récupérés par des atomes ionisés dans l'échantillon [56,57,58,59].



**Figure II.12 :** Représentation schématique de la microscopie électronique à balayage[61].

Les images MEB ont été enregistrées sur un microscope électronique à balayage numérique modèle FEI Quanta 450 FEG de l'Université de Blida (voir la figure II.13).

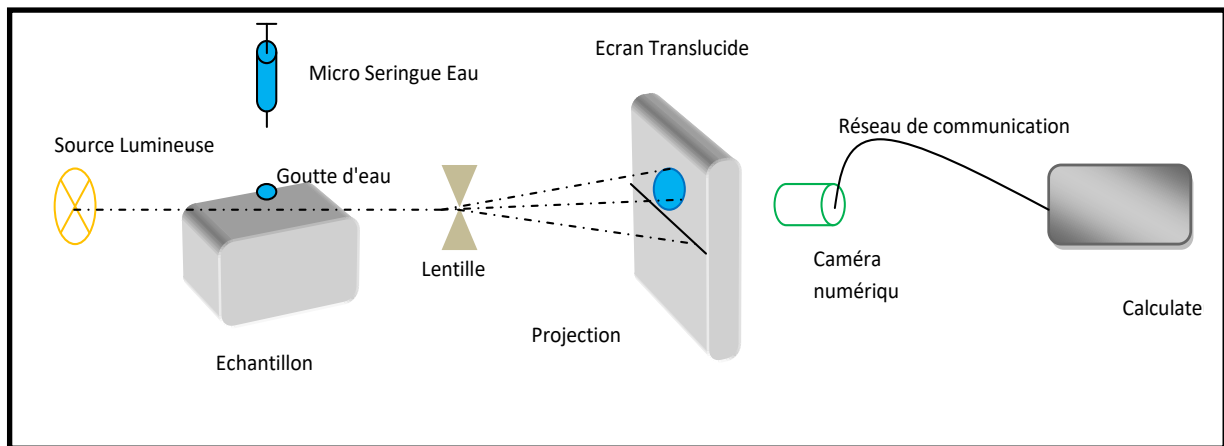


**Figure II.13 :** Image du MEB de type FEI Quanta 450 FEG.

### II.5.3 Angle de contact

Nous avons utilisé un montage se basant sur les effets optiques. Pour ce faire, nous avons installé une lampe LED, c'est la source de lumière d'une puissance de 30 Watts, elle

focalisera la lumière émise sur l'échantillon pour l'éclairer en première étape, puis en deuxième étape cela va permettre la projection de l'image. Un porte échantillon va servir de base qui porte nos échantillons de couches minces, et aussi de fixer une micro seringue dont le rôle est celui d'injecter des gouttes d'eau avec un volume précis (5 $\mu$ l) sur la surface de l'échantillon, donc, le film et la micro seringue doivent être sur la même ligne verticale, puis, l'effet de la pesanteur favorisera la chute de la goutte d'eau en direction et sur l'échantillon. Une lentille qui va réceptionner la projection lumineuse émise par la LED après qu'elle traverse l'ensemble constitué du film et la goutte d'eau; elle permet de changer les caractéristiques optiques de la projection et de projeter en même temps l'image sur un écran translucide. Une caméra numérique en fin de chaîne va permettre l'enregistrement des séquences du contact entre la goutte d'eau et le film et puis de tirer la valeur de l'angle de contact (CA). Le schéma du montage utilisé est présenté dans la figure suivante.

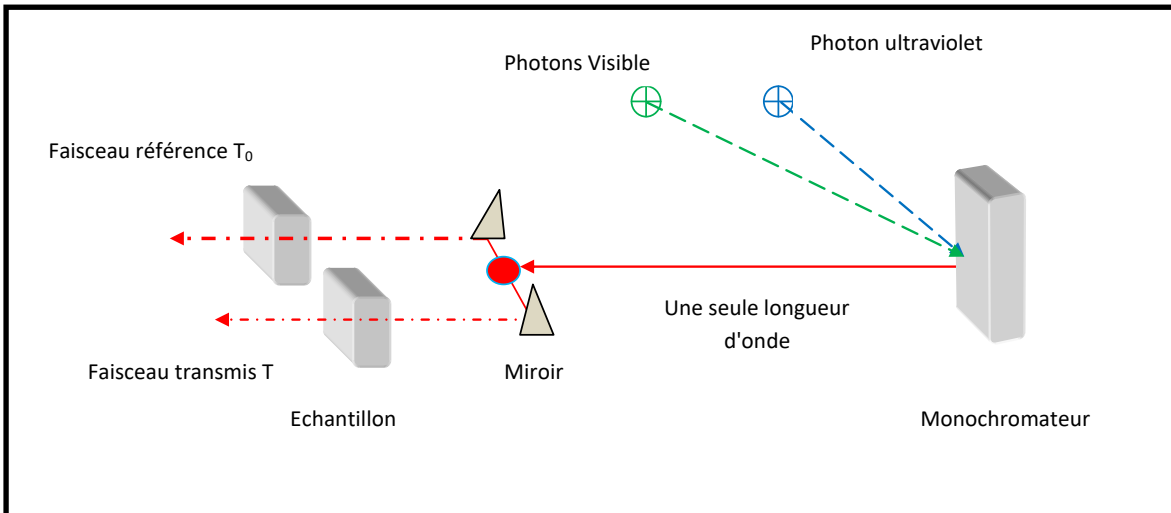


**Figure II.14 :** Représentation du montage conçu pour mesurer l'angle de contact.

Signalons que les mesures de CA ont été réalisées de manière statique sous atmosphère ambiante dans l'Université de M'sila. Chaque valeur retenue est la moyenne de dix mesures.

#### II.5.4 Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est la mesure quantitative des propriétés de transmission ou de réflexion par un matériau en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Nous avons mesuré les spectres de transmission de l'échantillon avec un spectrophotomètre à balayage UV-VIS-NIR à double faisceau de type SHIMADZU UV-3101 PC (figure II.16) dans l'Université de Constantine 1. Le principe de ce processus est illustré à la figure II.15.



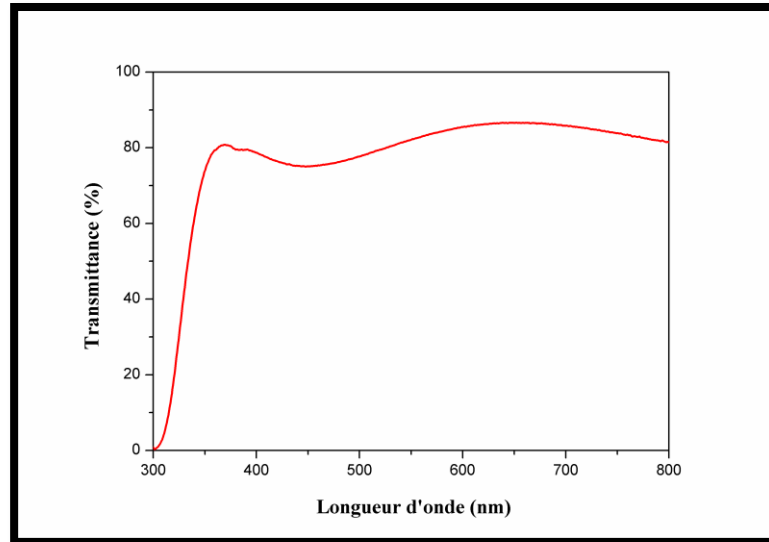
**Figure II.15 :** Principe de fonctionnement des UV-visibles.



**Figure II.16 :** Présentation de spectroscopie UV-visible de type SHIMADZU UV-3101 PC.

La lumière est déplacée de la source par l'optique de l'instrument et frappe la surface de l'échantillon dans lequel la lumière est répartie en trois parties : transmission (T), réflexion (R) et absorption (A). Le total de ces trois parties doit être égal à la lumière d'entrée. Par conséquent, si l'on estime que la somme de la lumière d'entrée est 1, on peut écrire :

$$T + R + A = 1 \quad (\text{II.5})$$



**Figure II.17 :** Exemple d'un spectre de transmission d'une couche mince du SnO<sub>2</sub>:5.6 at.% Ni.

Les données expérimentales de la transmittance (figure II.15) sont utilisées pour calculer l'absorbance ( $A$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), la bande interdite ( $E_g$ ) et l'épaisseur du film ( $d$ ).

#### II.5.4.1 Coefficient d'absorption

En général, l'intensité de la lumière affectant l'échantillon peut être divisé en une partie réfléchi, une partie absorbée et une partie transmise. Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) des films, présenté par la relation de Beer-Lambert, en supposant que la lumière réfléchi est négligeable [64,65] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.6})$$

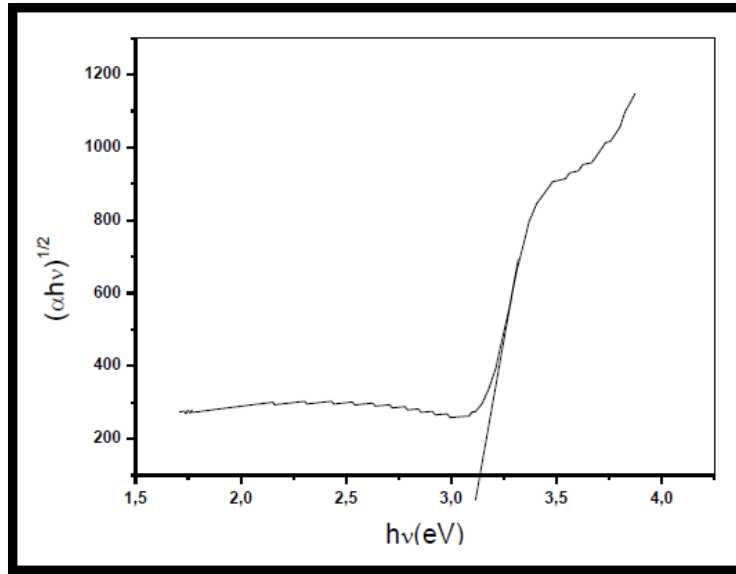
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T\%} \quad (\text{II.7})$$

Où,  $\alpha$  : le coefficient d'absorption,  $d$  : l'épaisseur du film et  $T$  : la transmission.

Dans la région de forte absorption, les photons induisent des transitions électroniques de la bande de valence vers les états d'énergie vide dans la bande de conduction. En utilisant la relation Tauc [60-62], on peut évaluer dans ce domaine la valeur de la bande interdite optique :

$$\alpha h\nu = K(\lambda\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

Où,  $K$  : constant,  $E_g$  (eV) : gap optique et  $h\nu$  (eV) : l'énergie d'un photon.



**Figure II.18 :** Méthode de détermination du gap optique.

Il a été remarqué que les tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sont linéaires sur une large gamme d'énergies de photons montrant le type direct de transitions. L'extrapolation de la partie droite du schéma sur l'axe des énergies présente l'énergie de la bande interdite telle qu'elle est représentée sur la figure ci-dessus.

#### II.5.4.2 Energie d'Urbach

L'énergie d'Urbach ( $E_{00}$ ) est généralement expliquée comme la largeur de la queue de bande en raison des états localisés dans la bande interdite typique qui est associée aux matériaux désordonnés ou faiblement cristallins (figure II.20). La dépendance spectrale du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) est appelée « règle empirique d'Urbach » qui peut être exprimée par la relation suivante [61,62,65]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{\lambda\nu}{E_{00}}} \quad (\text{II.9})$$

Lorsque l'on prend le logarithme des deux extrémités de l'équation précédente, ci-après, on peut obtenir une équation de droite. Il se présente comme suit :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{\lambda\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.10})$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , nous pouvons déterminer la valeur  $E_{00}$  comme l'inverse de la pente de la partie linéaire (voir la figure II.20) [60].

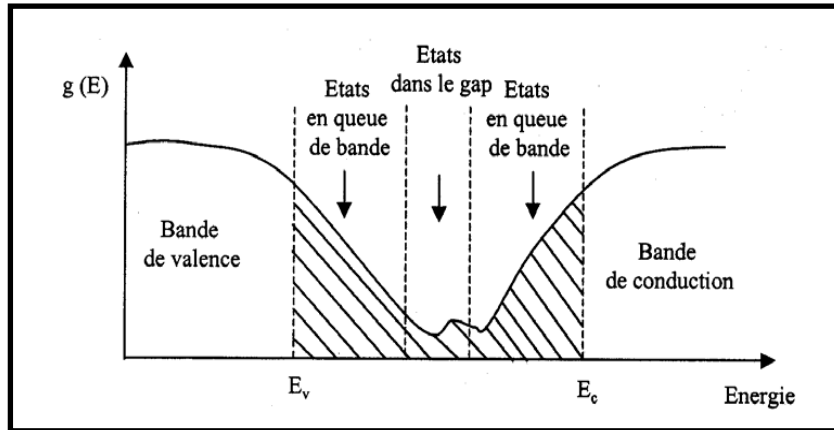


Figure II.19 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [60].

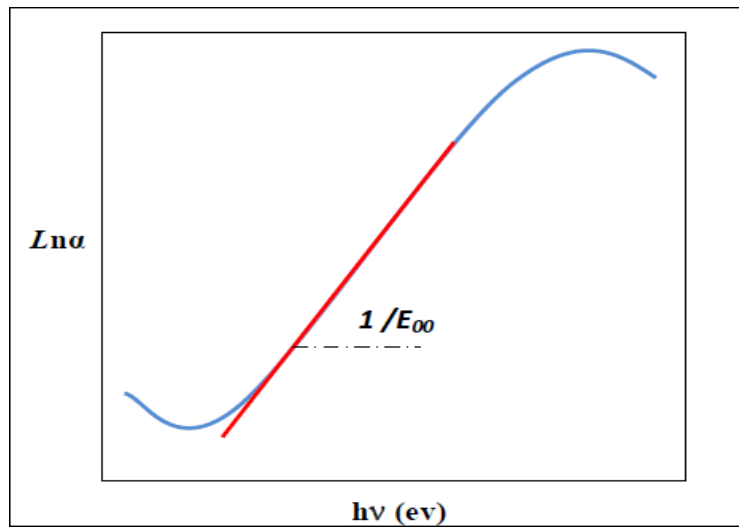
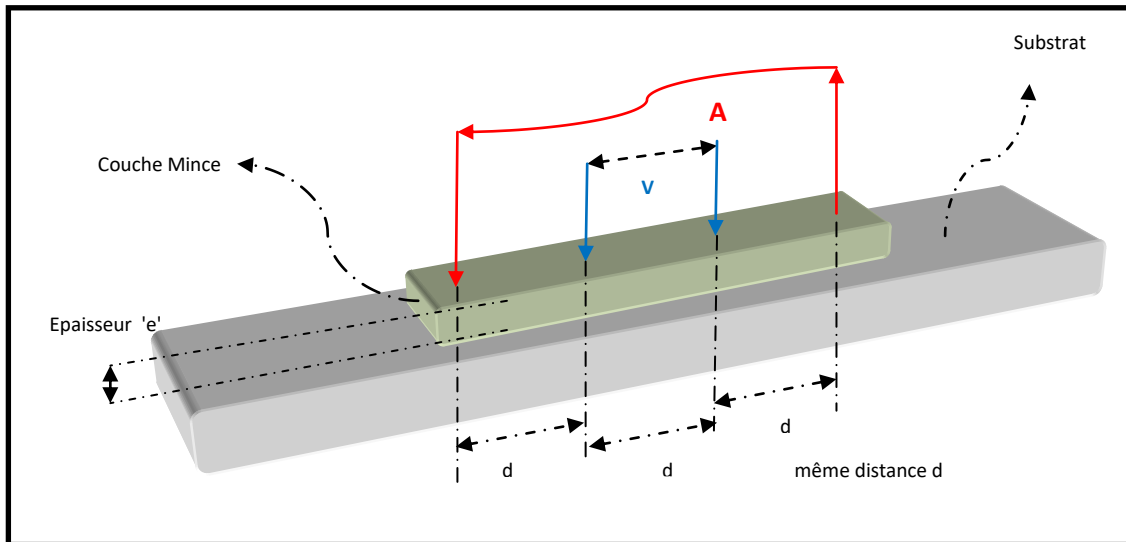


Figure II.20 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ .

## II.5.5 Analyse électrique

### II.5.5.1 Sonde à quatre points

Le but de la sonde à 4 points est de mesurer la résistivité de tout matériau semi-conducteur. Il peut mesurer des échantillons en vrac ou en film mince, chacun d'entre eux consistant en une expression différente. La technique de sonde à quatre points est très simple, en faisant passer un courant à travers deux sondes externes et en mesurant la tension à travers les sondes internes pour déterminer la résistivité de l'échantillon. Une configuration schématique du modèle est illustrée à la figure II.21



**Figure II.21 :** Représentation de mesure de résistivité.

Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.*  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.11})$$

Où :  $\rho$  : la résistivité de la couche  
 $e$  : l'épaisseur.

$R_s$  n'est que le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $e$ , donc  $R_s$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$  mais à un  $K$  coefficient prêt. Il faut noter que la propagation des lignes de champs est considéré cylindrique. Dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $(\ln 2)/\pi$ , et la relation entre la mobilité, le nombre de porteurs libre et la résistance surfacique  $R_s$  est donné par :

$$\mu = \frac{1}{n_s R_s q} \quad (\text{II.12})$$

de cela, on connaissant l'épaisseur, la mesure de la résistivité surfacique s'obtient avec la relation suivante:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} e = R_s e \quad (\text{II.13})$$

### II.5.5.2 Mesure Hall

Cette mesure est employée pour déterminer les propriétés de transport du matériau comme la concentration ( $n$ ), pour un semi conducteur type (n) ou (p). Quand un électron subit la force d'un champ électrique, il part en mouvement dans la direction de la force appelée force de Lorentz, elle est perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et le champ B. Comme illustré dans la figure II. 22

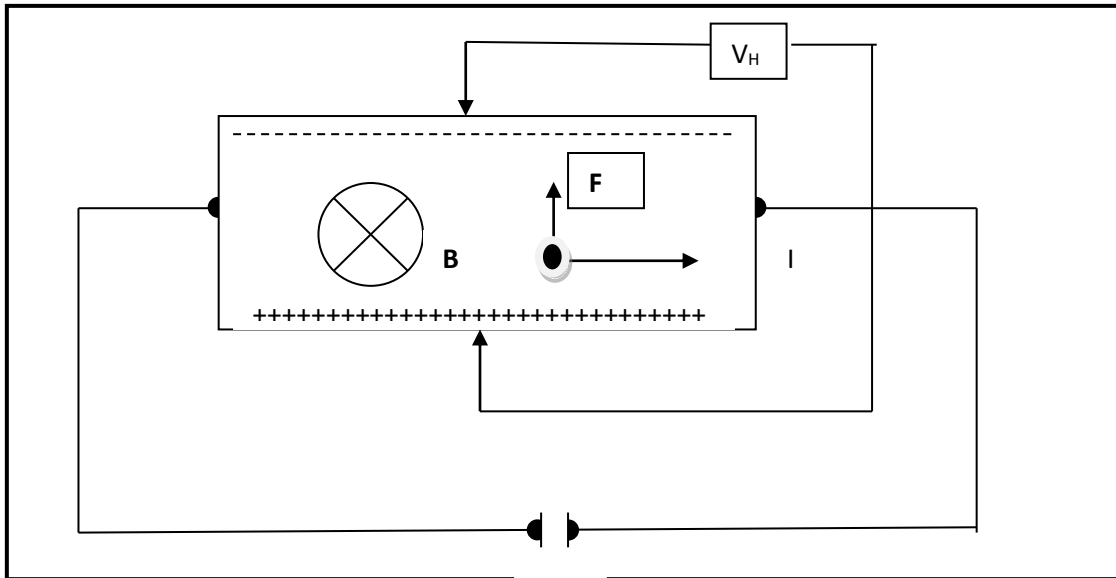


figure II. 22 schémas descriptif du dispositif de mesure Effet Hall

l'électron va dévier vers l'un des cotés du film mince ce qui fait surgir un potentiel entre les deux cotés du semiconducteur . Ce potentiel transversal appelé ( $V_H$ ) est une découverte de H.HALL en 1879 [60]

sa formule est donnée par :

$$\Delta V_H = \frac{I.B}{t.e.N_H} \quad (\text{II.14})$$

$e$  : charge de l'électron

$N_H$  : la densité électronique

$t$  : épaisseur du film

la fonction  $\Delta V_H$  en fonction de B nous donne la concentration  $N_H$

la pente est de :  $R_H \frac{1}{t}$

$$\Delta V_H = \frac{I.B}{t.e.N_H} \text{ et } R_H = \frac{1}{N_H.e} \quad (\text{II.15})$$

## **CHAPITRE III**

### **III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS**

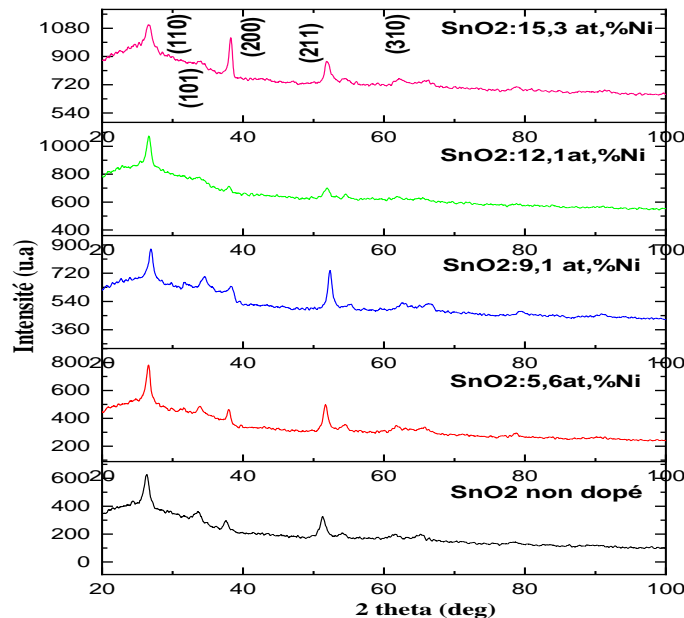
### III.1 Introduction

Les propriétés de SnO<sub>2</sub> peuvent être améliorées par différents paramètres, comme mentionné au chapitre I, dans ce chapitre, nous présentons et nous discuterons les résultats de l'effet de l'ajout des dopants de Nickel (Ni), de Zinc (Zn) et de Fluor (F) sur les propriétés physicochimiques des films minces d'oxyde d'étain dans le but d'améliorer ses propriétés pour l'utiliser comme électrode transparent conducteur dans les cellules solaires en couche mince. Ces films ont été déposés par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire, avec des concentrations de dopants variées afin d'obtenir des propriétés optoélectroniques optimales. Aussi d'avoir une idée sur les effets de type et du taux de dopage sur le comportement de cristallisation, les propriétés morphologiques, optiques et électriques des films ont été étudiés.

### III.2 Effet du dopage au nickel

Dans la présente partie, nous avons étudié l'effet de la concentration de dopage en nickel sur les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopée déposées en utilisant NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (de l'hexahydratée de chlorure de nickel II avec une masse molaire de 129.599 g/mol) comme source de dopant.

#### III.2.1 Caractérisation structurale



**Figure III.1:** Spectres de diffraction des rayons X des films minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de la concentration de nickel.

A partir des spectres DRX, on peut déterminer l'état des couches de SnO<sub>2</sub> pure et dopées Nickel. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées pour chaque dépôt, peuvent être cristallines, poly-cristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets des différents taux de dopant, nous avons fait des mesures DRX des films minces de SnO<sub>2</sub>:x at.%Ni (x = 0, 5.6, 9.1, 12.1 et 15.3).

Les études DRX ont été réalisées pour des films minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni et ont été illustrées dans la figure III.1, afin d'avoir une idée sur les changements structural produits dans nos films élaborés en raison de l'association de Ni avec celui non dopé pour différents concentration de dopage. Suivant la figure III.1, il est intéressant de noter que d'une vue générale, tous les spectres de diffraction des rayons X ont les mêmes allures que celui de la couche mince de SnO<sub>2</sub> non dopée. De plus, on observe la présence de plusieurs pics dans les spectres de diffraction du rayon X pour les films mines de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni à  $2\theta = 26^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 51^\circ, 55^\circ, 58^\circ, 62^\circ, 65^\circ, 66^\circ$  et  $79^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) et (321). Ces pics trouvés sont en bonne accord avec les données du fichier JCPDS (Jointe Commety Powder Diffraction System) références N° 41-1445 [62–65], sont permis de confirmer la structure tétragonale-cassitérite (rutile) de nos dépôts. Il est intéressant de dire que cette structure est typique pour les films de SnO<sub>2</sub>. Le même comportement à été observé par Azam et al. [66] sur les couches de SnO<sub>2</sub> dopés Nickel préparés par la technique sol-gel. De plus, aucun pic de la phase impureté provenant du dopant Ni ou de leur oxyde n'est détectée, suggérant que la bon incorporation des ions Ni<sup>+2</sup> dans la maille de SnO<sub>2</sub>. Toujours suivant la figure III.1 on constate aussi, une forte intensité du pic (100) pour le tau de dopage égal à 5.6 at.% avec une diminution graduelle de cette intensité pour les concentrations de Ni entre 9.1 et 12.1 at.%. Parce que les rayons ioniques de Sn<sup>+4</sup> (0.71 Å) et Ni<sup>+2</sup> (0.69 Å) sont presque identiques, le dopage ne devrait pas conduire à un grand changement dans la structure du réseau de SnO<sub>2</sub> [65-67]. C'est ce que nous avons observé ici. Aux concentrations de Ni entre 0 at.% et 12.1 at.% on constate un pic majeure (110), avec un changement d'orientation préférentielle (200) plus marquée dans le cas du film SnO<sub>2</sub>:15.3 at.%Ni qui peut être due à la nucléation par la présence de l'atome de Ni.

### **III.2.1.1 La taille des cristallites des films élaborés**

La taille des cristallites (D) des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. La taille des cristallites (D) correspondant à l'orientation (110) a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [68-70]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où,

$\lambda$ : la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg.

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pic en radian.

La densité de dislocation ( $\delta$ ) est estimée par la relation suivante [71]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.2})$$

Nous avons calculé les valeurs de la déformation ( $\varepsilon$ ) de nos films tout au long du plan (110) en utilisant cette formule [72]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.3})$$

Les résultats de la variation de la taille des cristallites, la densité de dislocation et de la déformation en fonction de concentration de dopage de nickel sont regroupés dans le tableau suivant :

Echantillon	D, (nm)	$\delta$ , ((nm) <sup>-2</sup> )	$\varepsilon$
SnO <sub>2</sub> non dopé	13	0.00554	0.00297
SnO <sub>2</sub> :5.6 at.% Ni	18	0.00291	0.00178
SnO <sub>2</sub> :9.1 at.% Ni	17	0.00323	0.00197
SnO <sub>2</sub> :12.1 at.% Ni	16	0.00369	0.00211
SnO <sub>2</sub> :15.1 at.% Ni	10	0.00866	0.00434

**Tableau III.1** : Valeurs de la taille des cristallites (D), la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) des films SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni.

On peut voir que, à partir de ce tableau, la taille des cristallites augmente à partir de 13 nm dans le cas du film non dope pour atteindre 18 nm à une concentration de 5.6 at.%Ni. Cette augmentation de D est indiquée par la diminution des défauts structurels qui réduit la déformation (tableau III.1). Cependant, pour les concentrations en fluore de 5.6 at.% jusqu'à 15.3 at.%, on observe une augmentation de la déformation confirmé par la détérioration de la qualité cristalline des films. Cette détérioration peut également être liée à la diminution de

l'intensité du pic (110) des couches dopées. Des résultats similaires ont aussi été trouvés par plusieurs auteurs, qui ont montré que la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la déformation entraîne une augmentation du nombre de défauts dans le réseau cristallin tel que: les limites des grains, les micro-contraintes et les dislocations [73-74]. Ceci est justifié par le calcul de la densité des dislocations (voir le tableau III.1).

### III.2.2 Caractérisation morphologique

#### III.2.2.1 EDX et MEB

Pour confirmer la composition des films nous avons eu recours à un microscope électronique équipé d'un système EDX, cela nous a permis de connaître la composition des échantillons de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni.

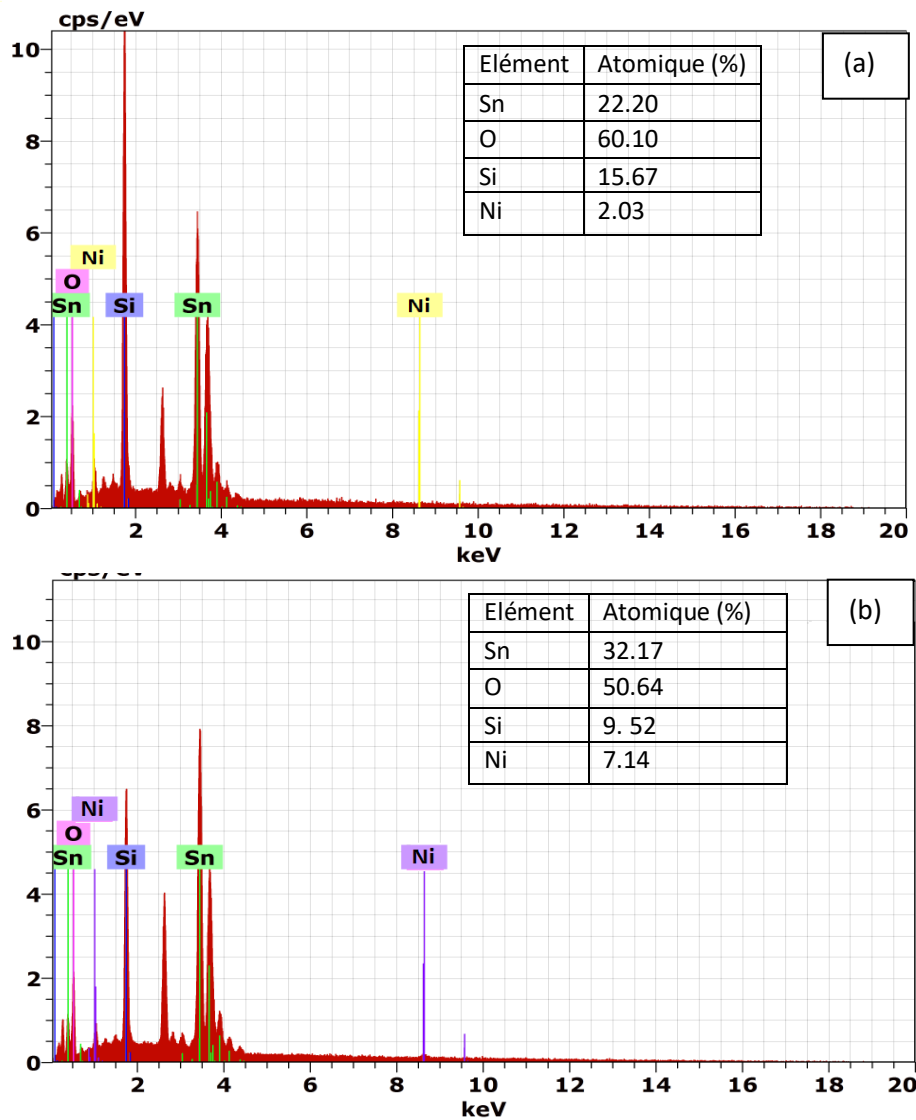
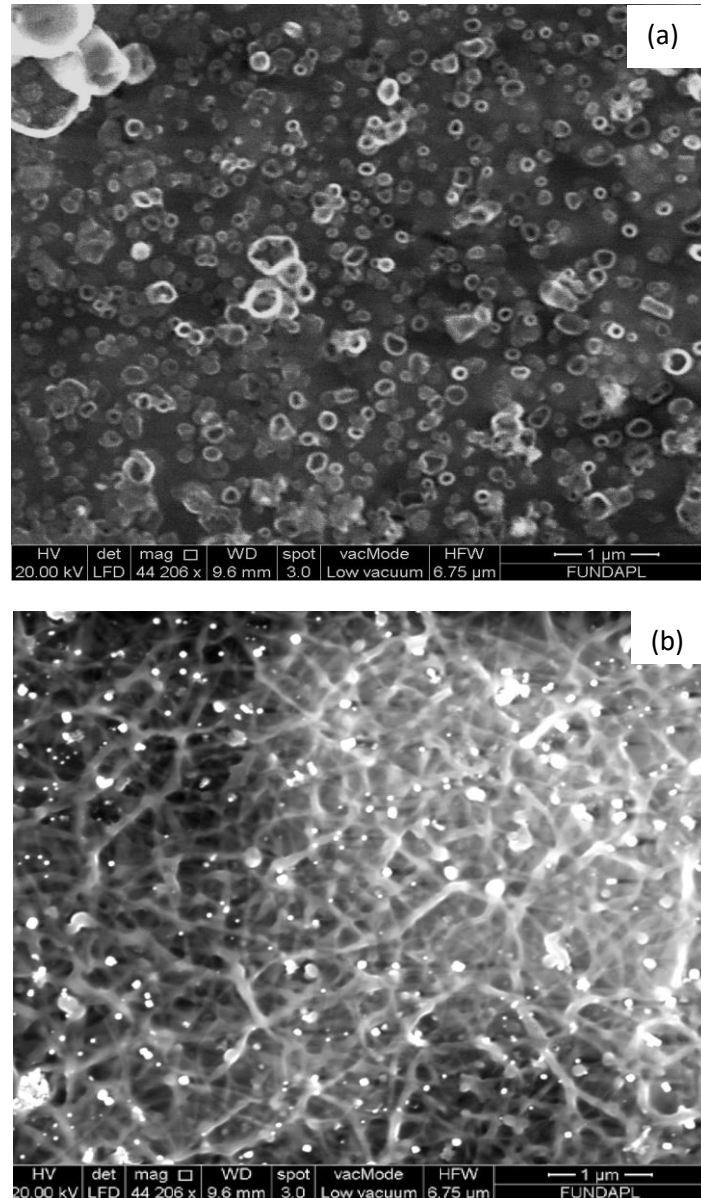


Figure III.2 : Spectres EDX des échantillons (a) SnO<sub>2</sub>:5.6 at.% Ni (b) SnO<sub>2</sub>:15.3 at.% Ni.

Les figures III.2(a) et III.2(b) reporte les spectres EDX typiques pour les films de SnO<sub>2</sub> dopé au minimum (5.6 at.%Ni) et au maximum (15.3 at.%Ni), respectivement. D'après les spectres EDX (figure III.2), on remarque la présence des trois éléments qui constituent le film: l'étain (Sn), l'oxygène (O) et le nickel (Ni) comme dopant, sans oublier d'autres éléments, qui sont dans le spectre originaire de notre substrat en verre ordinaire.



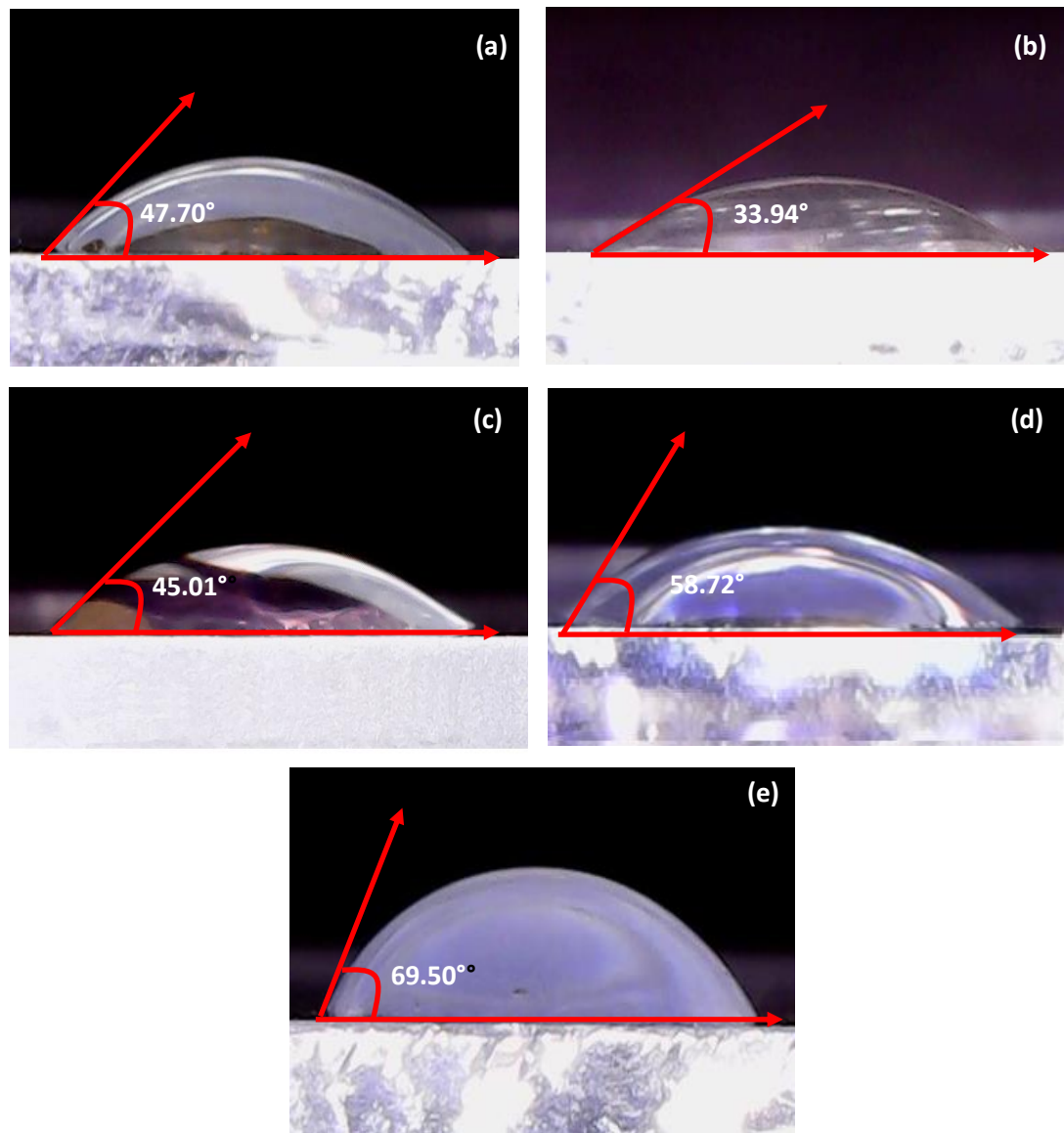
**Figure III.3 :** Images MEB des films (a) SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Ni (b) SnO<sub>2</sub>:15.3 at.%Ni.

Les surfaces de nos films ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique d'analyse nous a permis d'obtenir des images sur la morphologie des couches de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées Ni. Nous avons utilisés les même échantillons précédemment le SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Ni et le SnO<sub>2</sub>:15.3 at.%Ni puisque il s'agit de la même

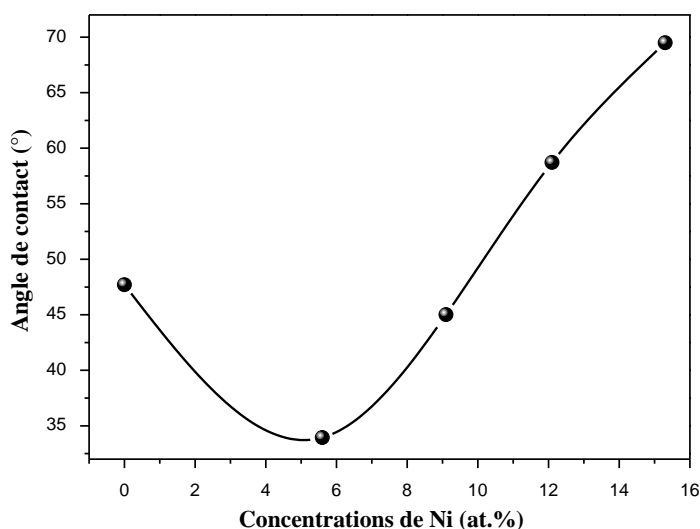
analyse. Les images de ces films sont reportées sur les figures III.3(a) et III.3(b). La figure III.3(a), qui correspond au film  $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Ni}$ , montre que la surface du film est rugueuse et très poreuse. Mais, la figure III.3(b) montre un film relativement homogène constitué de courtes nano-fibres complexes et une faible porosité.

### III.2.2.2 Angle de Contact

La figure III.4 montre les différentes photos qui apparaissent d'une goutte d'eau distillé d'un volume de  $5 \mu\text{l}$  sur la surface de nos films déposés. Afin d'éviter tout effet de l'évaporation du liquide d'eau, toutes les mesures de l'angle de contact sont effectuées pendant 5 secondes après le dépôt d'une goutte d'eau sur les films élaborés.



**Figure III.4 :** Photo d'une goutte d'eau sur un film de : (a)  $\text{SnO}_2$  non dopé, (b)  $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Ni}$  (c)  $\text{SnO}_2:9.1 \text{ at.}\% \text{Ni}$ , (d)  $\text{SnO}_2:12.1 \text{ at.}\% \text{Ni}$  et (e)  $\text{SnO}_2:15.3 \text{ at.}\% \text{Ni}$ .



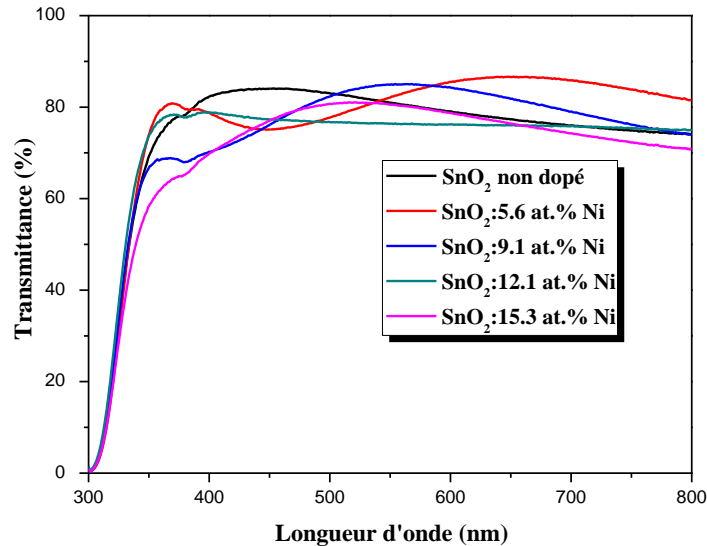
**Figure III.5 :** Variation de l'angle de contact pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées Ni.

La figure III.5 montre la variation de l'angle de contact (CA) de la goutte d'eau sur des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni. Suivant la figure III.5, on remarque que l'angle de contact diminue au minimum pour le film dopé au 5.6 at.%Ni, d'une part, il y a également une augmentation de CA de 33.94° à 69.50° pour les films dopés 5.6 at.% et 15.3 at.%Ni, respectivement. Les valeurs d'angle de contact mesurées expérimentalement de nos films sont inférieures à 90° indiquant le caractère hydrophile. Cette variation de l'angle de contact en fonction du dopage en nickel est probablement due à la taille des pores disponibles, au rayon des pores et à leur distribution. Ainsi, la présence de porosité permet la diffusion des molécules d'eau dans les pores des films. Étant donné que la présence de pores dans les films peut également fournir plus de tunnels à la diffusion de gaz, donc le SnO<sub>2</sub> dopé Ni peut être utilisé comme couche sensible dans les capteurs de gaz [75]. De plus, selon Tadanaga et al. [76], les films de SnO<sub>2</sub> de nature hydrophile élaborés par la méthode de pulvérisation sont utilisés dans une grande variété d'applications telles que la fabrication de composants micro-optiques et comme des électrodes transparentes en couche mince.

### III.2.3 Caractérisation optiques

L'utilisation des couches de SnO<sub>2</sub> comme conducteur des électrons dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées Ni dans la gamme de dopage allant de 0 à 15.3 at.% sont effectuées dans la gamme des longueurs d'onde

du visible. Les spectres de la transmission  $T(\lambda)$  pour les couches minces élaborées sur des substrats en verre ordinaire sont obtenus pour une température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm - 800 nm), et sont illustrés dans la figure III.6.



**Figure III.6 :** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des films minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- ✚ Une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, on observe une amélioration de la transmittance en fonction du pourcentage de Ni avec une forte valeur de transmittance égale à 85% pour le film de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Ni et d'environ une valeur moyenne de 75% pour les autres films dopés tout en mentionnant la présence des franges d'interférences pour tous les spectres. Des résultats similaires ont aussi été trouvés pour les films de SnO<sub>2</sub> dopés et élaborés par d'autres méthodes [77].
- ✚ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm) dans les films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique et le désordre (Energie d'Urbach).

Comme on peut le voir sur la même figure, pour des films dopés à 9.1 at.%Ni, 12.1 at.%Ni et 15.3 at.%Ni on a une diminution de la transmittance de 78%, 77% et 74%, respectivement. Donc cette diminution de la transmittance observée lorsque la concentration de dopant est  $> 5.6$  at.%, est principalement due à la porosité des films élaborés. De plus, l'augmentation de la quantité de dopage en nickel peut être une autre raison de la décroissance de la transmission optique.

### III.2.3.1 Détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ : bande interdite)

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV-visible, on peut déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopés Ni, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

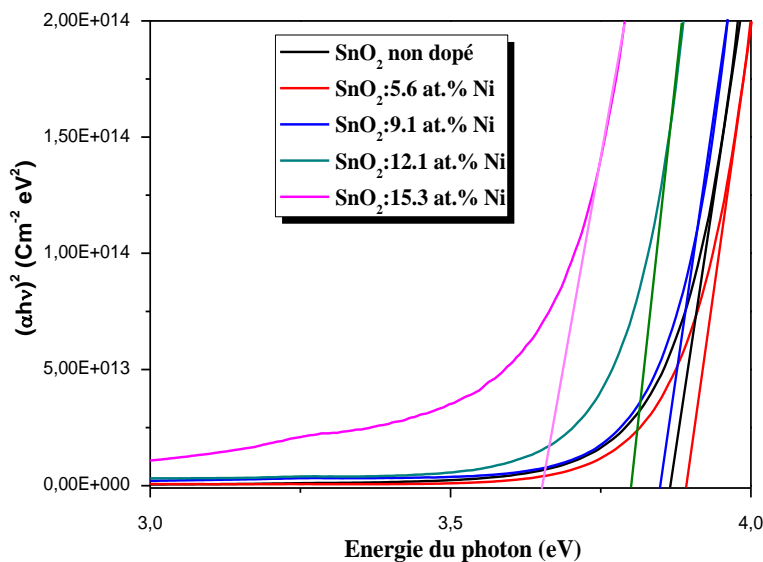
$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

Où,

$E_g$  : est le gap optique.

B : est une constante.

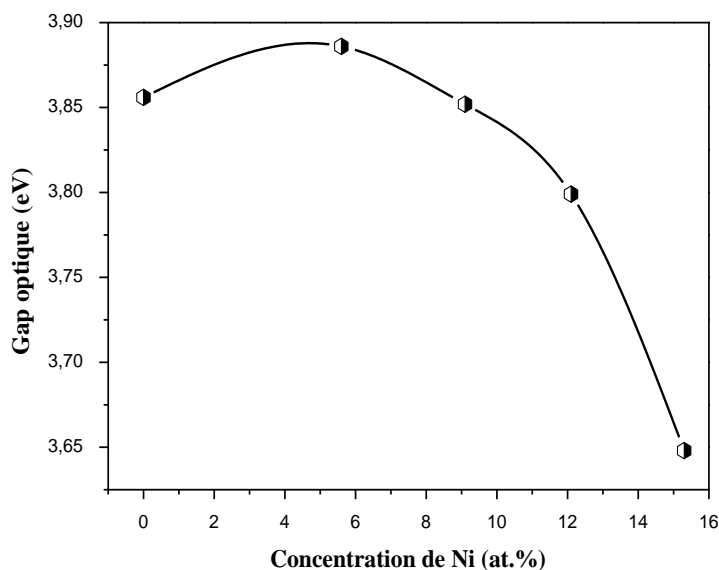
$h\nu$  : est une énergie des photons incidents.



**Figure III.7 :** Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour nos films.

Cette équation est dépend de la représentation graphique des variables  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction du changement  $h\nu$  et dessiner une tangente pour la partie linéaire de la courbe pour

couper l'axe d'énergie du photon au point  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Ce point d'intersection représente la valeur de l'énergie de gap optique (gap optique), comme montre la figure III.7.



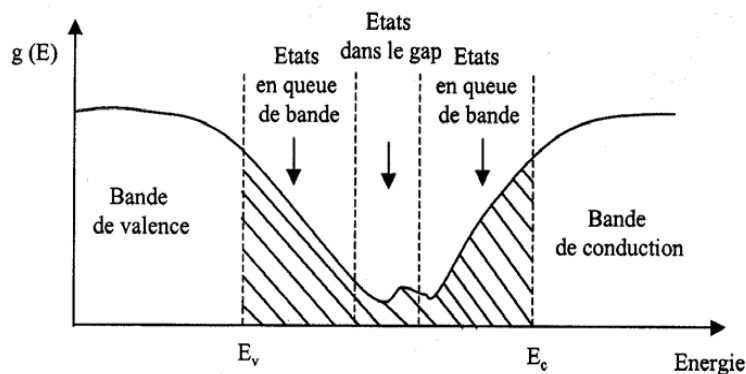
**Figure III.8 :** Variation du gap optique des films de SnO<sub>2</sub> préparés avec différents pourcentages de dopage en nickel.

Sur la figure III.8, nous rapportons la variation du gap optique des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés avec différents pourcentages de nickel. Suivant la figure III.8, l'écart d'énergie ( $E_g$ ) mesuré variait entre 3,88 et 3,64 eV pour les films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Ni, ce qui est similaire aux valeurs trouvées dans la littérature [78]. On observe aussi une augmentation de  $E_g$  pour atteindre une valeur maximale égal à 3,88 eV pour le film dopé à 5,6 at.%Ni, qui est plus grande de l'énergie de la bande interdite de l'oxyde d'étain massif ( $E_g = 3,6$  eV) [79]. Le même résultat a été observé par d'autres chercheurs [63, 80-81]. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la concentration des électrons libres pouvant résulter des sites interstitiels occupés par les atomes dopants qui sont la principale source de donneurs dans les films de SnO<sub>2</sub>. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Burstein-Moss (BM) [82]. Autrement dit, le décalage vers le bleu au début d'absorption de la couche mince de SnO<sub>2</sub>:5,6 at.%Ni est lié à l'augmentation de la concentration de porteurs de charges bloquant les états les plus bas de la bande de conduction (effet de Burstein- Moss). D'autre part, l'ajoute de la concentration de dopant de 5,6, 9,1, 12,1 et 15,3 at.%Ni réduit l'énergie de bande interdite de 3,88, 3,85, 3,79 et 3,64 eV, respectivement. Un tel rétrécissement de la bande interdite est également observé dans le cas de films minces de ZnO dopés Co [83], est attribué à la présence de Co sur le site cationique de la matrice hôte. De plus, Ni devrait être présent sur le site Sn du réseau SnO<sub>2</sub>, ce

qui conduit au rétrécissement de la bande interdite observé. Il ressort clairement de la discussion ci-dessus que les ions Ni ont été incorporés dans le réseau SnO<sub>2</sub> et affectent les propriétés de semi-conductrice du matériau en adaptant l'énergie de la bande interdite [84]. Selon Ahmed et al. [85] cette diminution de  $E_g$  en fonction du dopage pourrait être due à la formation de sous-bandes entre la bande interdite, la bande de conduction et les sous-bandes, qui sont fusionnées avec la bande de conduction pour former un groupe continu. Selon ces résultats, on peut conclure que le dopage de Ni = 5.6 at.%Ni semble être un facteur critique pour une amélioration de la bande interdite, ce qui suggère l'influence sur les propriétés optiques.

### III.2.3.2 Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre)

Le spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se fixer au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes qui sont dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Sn-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par  $E_v$  et  $E_c$  du réseau cristallin seront étendus. On appelle ces états des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_v$  et inférieures à  $E_c$ , se trouvent ces états (voir la figure III.9). Par ailleurs, la largeur de queue de bande est appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.



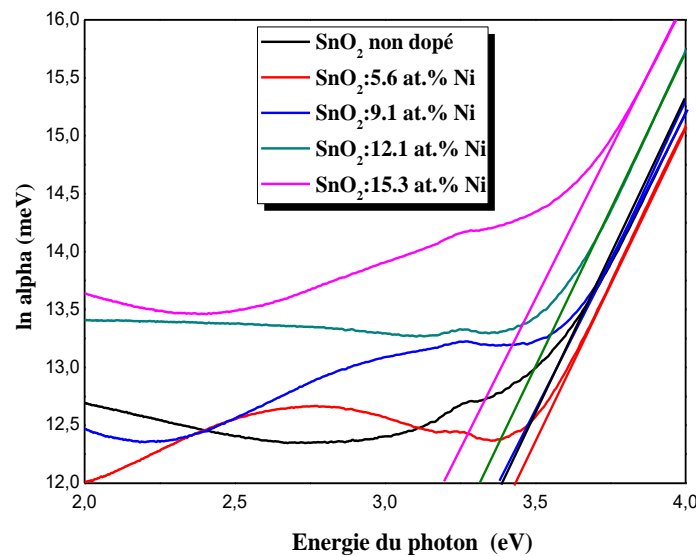
**Figure III.9 :** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [20].

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi [72]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.5})$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), on peut accéder à la détermination de la valeur de désordre ( $E_{00}$ ) comme illustré dans la figure III.10.

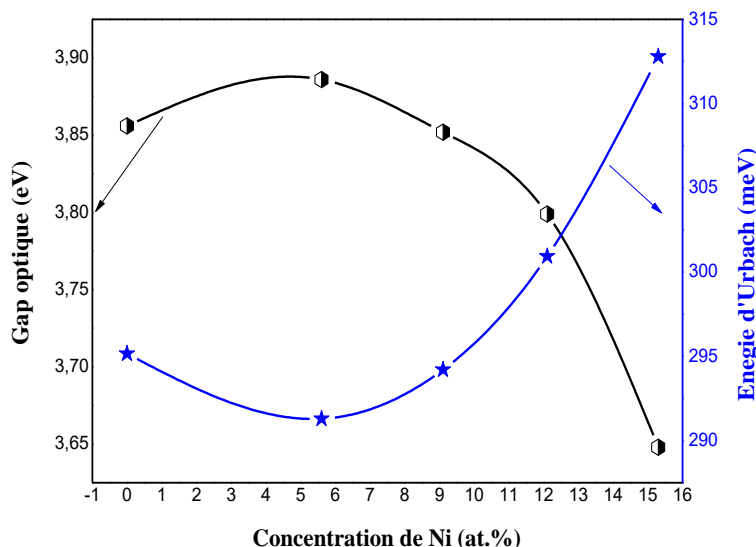
$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.6})$$



**Figure III.10 :** Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  pour des films de  $\text{SnO}_2$  préparés avec différents pourcentages de dopage en nickel.

La figure III.11 montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les films de  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopés Ni, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre. D'après les travaux de Ilican et al. [86] et Paul et al. [87], ces résultats sont en bon accord. On peut conclure que ce résultat confirme qu'il y'a une tendance tout à fait semblable dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre. De plus, toujours suivant la figure III.11, on constate une diminution du désordre apparaît avec l'introduction de dopage en 5.6 at.%Ni dans le réseau de  $\text{SnO}_2$ . Cette diminution est probablement due à la diminution du désordre structural et à l'amélioration de la stœchiométrie. L'évolution de l'énergie d'Urbach dépend donc de la variation du gap optique. Ce résultat est en bon accord avec celui de Qi et al. [88]. De plus, avec l'augmentation du dopage entre 5.6 at.% et 15.3 at.% on a une augmentation de l'énergie

d'Urbach. Ce comportement est dû au fait que le film de SnO<sub>2</sub> non dopé présente moins d'impureté, moins de défauts et moins de désordres dus à la composition chimique presque complète. Il convient de rappeler qu'à des taux de croissance élevés, les atomes n'ont pas le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables, ce qui se traduit par l'apparition d'une grande densité de défauts structuraux caractérisés par un grand désordre dans le réseau du film.



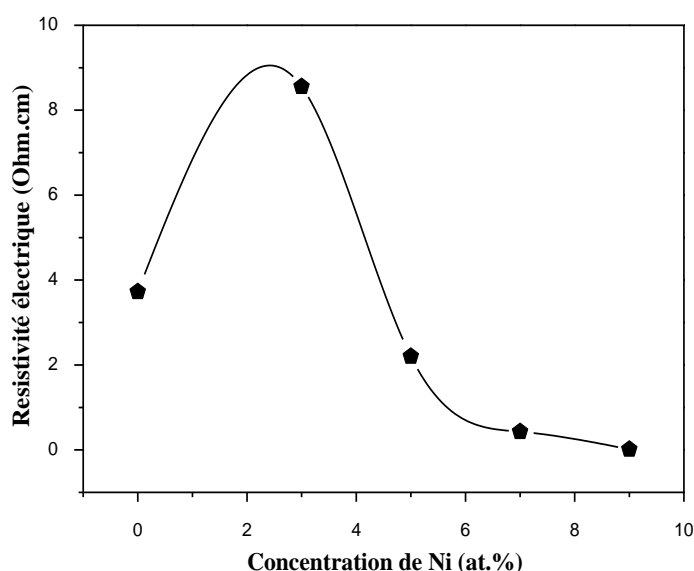
**Figure III.11 :** Variation du gap optique et désordre des films de SnO<sub>2</sub> préparés avec différents pourcentages de dopage en nickel.

### III.2.4 Caractérisation électrique (quatre pointes)

Les films transparents doivent remplir deux conditions : une bonne transmission optique et une résistivité électrique faible. Ceci est particulièrement important pour les applications dans les cellules solaires parce que la transmission optique élevée dans le domaine visible améliore le photo-courant généré et la faible résistivité conduit vers une bonne conductivité de la cellule.

L'évolution de la résistivité électrique ( $\rho$ ) du film de SnO<sub>2</sub> pur et dopés est donnée sur la figure III.12. On peut voir d'après la figure III.12, que l'ajout de dopant conduit d'abord à une augmentation de la résistivité de 3.724 à 8.556  $\Omega$ .cm lorsque la concentration du dopant passe de 0 at.% à 5.6 at.%. Ce comportement a été observé par d'autres auteurs [89-90]. Très récemment, Abdi et al. [91] ont élaboré des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopés Ni par la méthode de sol gel et ils ont attribué une telle augmentation de la résistivité électrique à l'augmentation des limites de grains produit une plus grande diffusion des porteurs. Toujours suivant la figure

III.12, au-dessus de la concentration de 5.6 at.%Ni, on constate que les films de SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Ni, SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Ni et SnO<sub>2</sub>:15.3 at.%Ni présentent une résistivité inférieure à celle du film de SnO<sub>2</sub> pur. Cette diminution de  $\rho$  qui est probablement due à l'augmentation du nombre de porteurs libres. Par conséquent, les atomes de nickel dans le film sont électriquement actifs d'une part. D'autre part, cette diminution peut être due à la substitution de Sn<sup>+4</sup> par Ni<sup>+2</sup>, qui crée plus de niveaux donneurs. Des résultats similaires ont été rapportés précédemment par différents auteurs [66, 93-94]. Cela indique l'amélioration de la propriété électrique, due à l'augmentation de la mobilité des charges porteuses, souvent montrée par les couches minces d'oxyde en incluant des ions (Co, Ni et Fe) comme dopant dans le réseau [91]. Il est intéressant de noter que la meilleure valeur de la résistivité électrique égale à 0.015  $\Omega$ .cm obtenue dans ce travail pour le dopage de 15.3 at.%Ni est inférieure à celle de 28.3  $\Omega$ .cm rapportée par Abdi et al. [91].

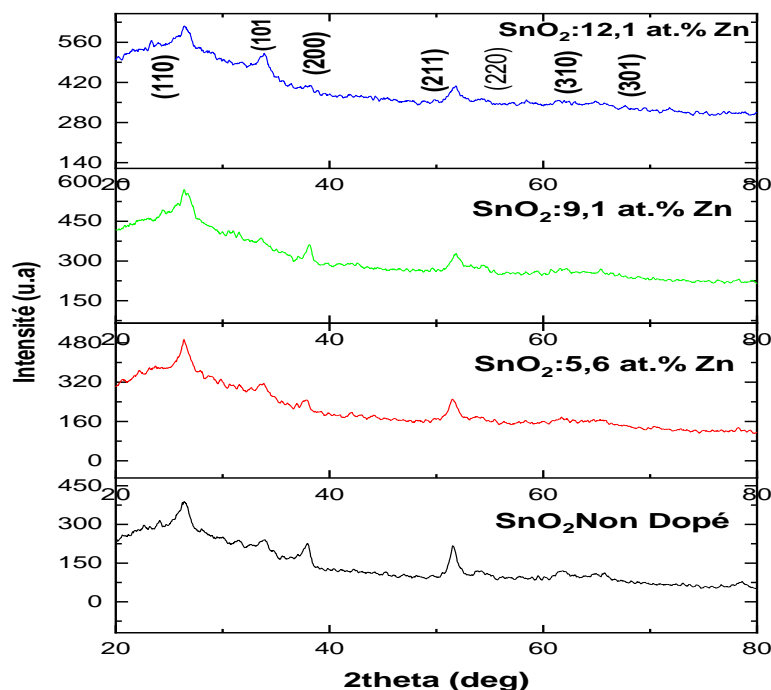


**Figure III.12 :** Variation de la résistivité électrique pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> pur et dopées Ni.

### III.3 Effet du dopage au zinc

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence la concentration de dopage en zinc sur les propriétés optoélectroniques des films à base de SnO<sub>2</sub> élaborés par spray pyrolyse en utilisant dans cette thèse comme source de dopant l'acétate de Zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O).

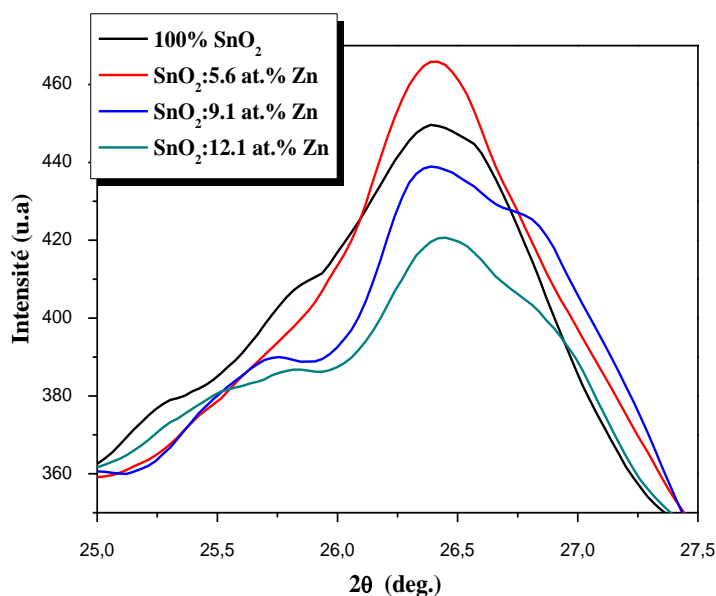
### III.3.1 Caractérisation structurale



**Figure III.13 :** Spectres de diffraction des rayons X des films SnO<sub>2</sub> pur et dopés zinc (5.6 at.%, 9.1 at.% et 12.1 at.%).

La figure III.13 présente la diffraction des rayons X de couches minces de 100% SnO<sub>2</sub> et dopées Zn (SnO<sub>2</sub>:x at.%Zn) pour différents dopages de 5.6 at.%, 9.1 at.% et 12.1 at.%. Selon la figure précédente, on constate deux pics identifiés comme ayant des orientations préférentielles pour le SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés qui sont (110) situés autour de l'angle 26° et (211) situés autour de l'angle 51° respectivement. De plus, on remarque aussi la présence des autres pics minoritaires (101), (200), (220), (310), (301) et (321) pour tous les films élaborés. La présence de tels pics confirme que la structure de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Zn est polycristalline avec une structure tétragonale de type rutile, ce qui est en accord avec celles rapportées dans la carte JCPDS (41-1445) [34,95,96] et aucun pic de ZnO est apparu dans le diagramme DRX. Des résultats similaires ont été trouvés pour les films à base de SnO<sub>2</sub> dopés Zn [96-97].

Pour mieux voir ce comportement nous avons fait un agrandissement du pic (110) comme montre la figure III.14. On remarque d'après la figure III.14, une augmentation de l'intensité du pic (110) pour le film dopé à 5.6 at.%Zn avec une diminution de l'intensité de ce pic pour les films de SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Zn et de SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn. L'augmentation de l'intensité du pic (110) est probablement due à l'amélioration de la structure cristalline, autrement dit, la diminution de ce pic pour les concentrations 9.1 at.%Zn et 12.1 at.%Zn peut s'expliquer par l'incorporation du cation Zn<sup>+2</sup> dans les sites substitutionnels du réseau de SnO<sub>2</sub>, ceci suggère que l'incorporation substitutionnelle des cations Zn<sup>+2</sup> dans les sites Sn<sup>+4</sup> a lieu dans ces conditions de croissance. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Wang et al. [98]. Selon Bilgin et al. [99], cette diminution de l'intensité du pic le plus intense (110) avec les fortes concentrations de Zn provoque une diminution du nombre de porteurs de charges et donc une augmentation de la résistivité. De plus, on voit que l'augmentation du dopage en zinc déplace le pic (110) vers les angles inférieurs. Ce décalage indique la présence de contraintes dans les couches déposées. De plus, il révèle directement l'incorporation de l'atome de Zn à la position de Sn dans la matrice de SnO<sub>2</sub>.

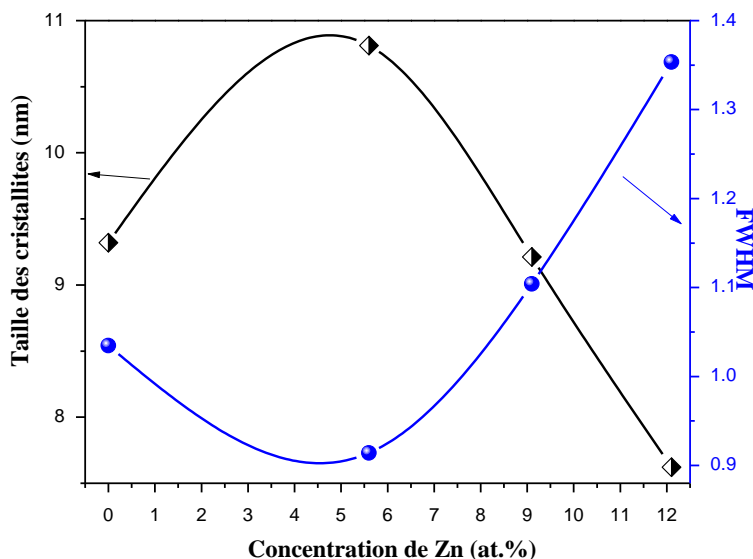


**Figure III.14 :** Position de pic (110) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO<sub>2</sub> pur, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn, SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.

### III.3.1.1 Taille des cristallites

La taille des cristallites des diverses couches de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées Zn a été calculé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (110). La taille des cristallites est toujours

calculée d'après la formule de Scherrer (équation III.1). L'évolution de D en fonction des pourcentages de dopage en Zn est illustrée sur la figure III.15.



**Figure III.15 :** Variation de la taille des cristallites et FWHM des films SnO<sub>2</sub>/at.%Zn (0%, 5.6 at.%, 9.1 at.% et 12.1 at.%).

D'après la figure III.15, on remarque que les valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) changent inversement avec la taille des cristallites. Comme on peut le voir aussi, les variations de FWHM et de D sont très bien corrélées [100]. De plus, on observe aussi une augmentation de D de nos films élaborés jusqu'à le film dopé à 5.6 at.%Zn, au-delà de cette valeur de dopage (5.6 at.%Zn) on a une diminution de la taille des cristallites. Le même comportement a été observé par Bannur et al. [101] en étudiant des films de SnO<sub>2</sub> dopés Zn déposés par la technique de spray pyrolyse. L'augmentation de la taille des cristallites obtenue pour le film de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn s'explique par l'amélioration de la qualité cristalline de la couche, comme montre le spectre de DRX (figure III.13). En d'autres termes, cette croissance de D est due à la diminution des défauts (tableau III.2). De plus, la diminution de la taille des cristallites pour les concentrations de 5.6 at% et 12.1 at.% peut être attribuée à l'augmentation de la densité des sites de nucléation dans les films dopés, ce qui conduit à la formation de cristallites plus petites [95]. Selon Mishra et al. [102], cette diminution de la taille des cristallites en fonction du dopage en Zn s'interprète par la substitution des cations Sn<sup>+4</sup> aux cations Zn<sup>+2</sup> dans le réseau cristallin. Les valeurs calculées de la densité de dislocation et la micro-contrainte (déformation) de SnO<sub>2</sub> pur et dopés Zn sont regroupés sur le tableau suivant.

Echantillon	$\delta$ , (nm <sup>-2</sup> )	$\epsilon$
SnO <sub>2</sub> non dopé	0.0115	0.00371
SnO <sub>2</sub> :5.6 at.% Zn	0.0085	0.00320
SnO <sub>2</sub> :9.1 at.% Zn	0.0117	0.00376
SnO <sub>2</sub> :12.1 at.% Zn	0.0172	0.00454

**Tableau III.2 :** Résume les valeurs de la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\epsilon$ ) des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés zinc.

Nous remarquons que les valeurs de la déformation décroît à partir de 0.00371 dans le cas du non dopé pour atteindre 0.00320 à une concentration de 5.6 at.% du dopant. Cette diminution de la déformation confirme la bonne qualité cristalline de la couche mince de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [103]. En d'autres termes, on constate aussi une croissance de la déformation (et de la densité de dislocation) avec l'augmentation du taux de dopage pour devenir 0.00376 ( $\delta = 0.0117 \text{ nm}^{-2}$ ) et 0.00454 ( $\delta = 0.0172 \text{ nm}^{-2}$ ) pour les concentrations de 9.1 at.%Zn et 12.1 at.%Zn respectivement, alors que les valeurs de la taille des cristallites est diminué (figure III.15). Ce comportement confirme une dégradation de la qualité cristalline des films de SnO<sub>2</sub> dopés Zn pour les concentrations élevés. Cette détérioration des couches dopées est clairement visible sur la figure III.14 par la diminution de l'intensité du pic des films dopés de 5.6 at.% à 12.1 at.%. Les résultats obtenus sont en bon accord avec plusieurs articles scientifiques qui montrent que la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de distorsion induit des défauts dans le réseau [104-105].

### III.3.2 Caractérisation morphologique

#### III.3.2.1 EDX et MEB

La figure III.16 montre des spectres EDX typiques pour les films de SnO<sub>2</sub> non dopé (figure III.16(a)), de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn (figure III.16(b)) et SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn (figure III.16(c)). La figure III.16(a) montre le spectre du film de SnO<sub>2</sub> non dopé, dont on a observé les pics relatifs aux éléments de l'étain (Sn) et de l'oxygène (O). Des pics similaires d'étain et d'oxygène sont également observés dans les spectres des figures III.16(b) et III.16(c) relatives aux films de SnO<sub>2</sub> dopés respectivement à 5.6 at.%Zn et 12.1 at.%Zn, l'émergence de deux pics correspondants avec du zinc a été notée. Les pics relatifs au silicium dans les trois spectres de la figure III.16, proviennent du substrat de verre ordinaire utilisé dans ce travail.

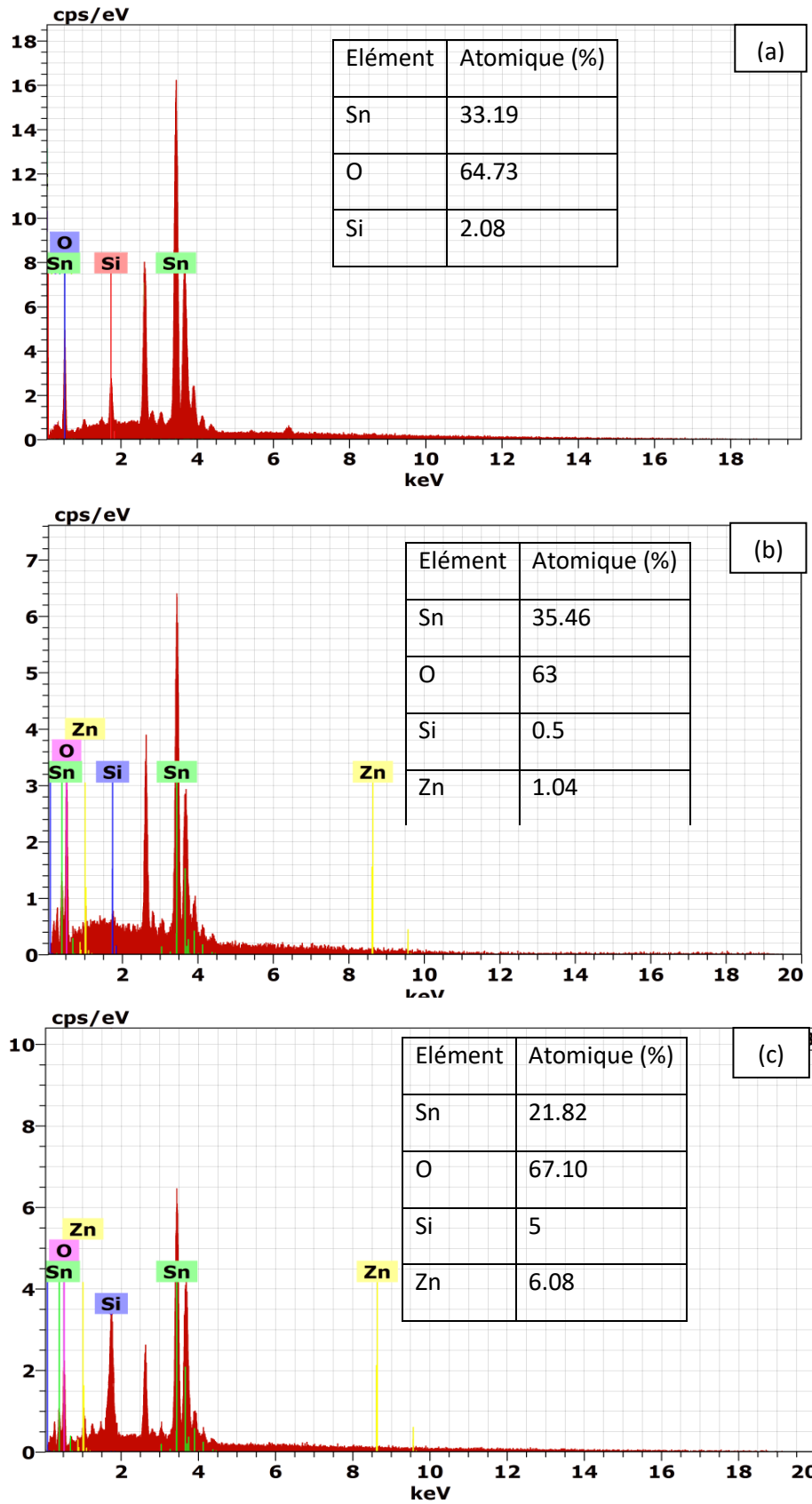
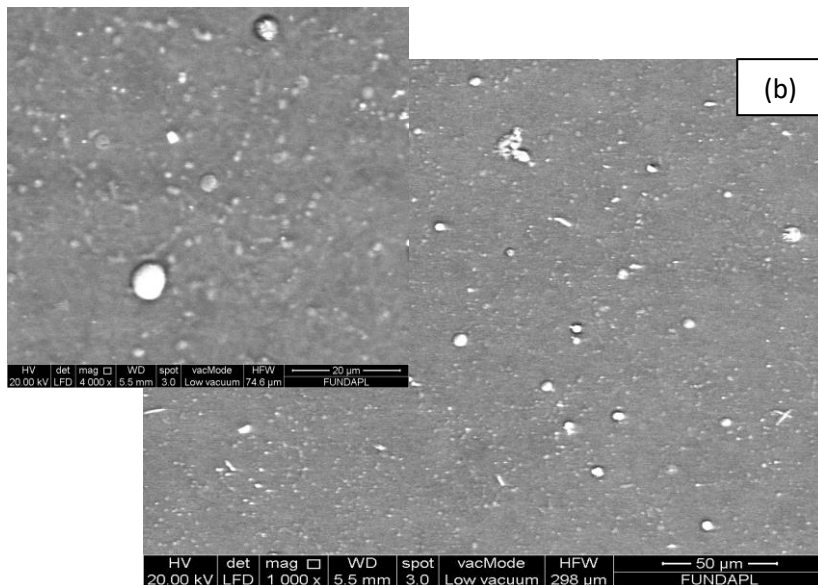
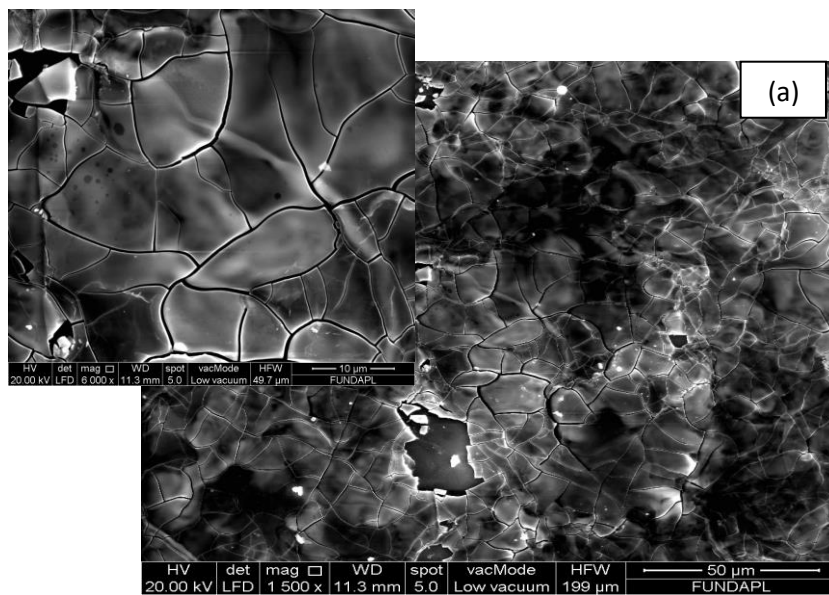
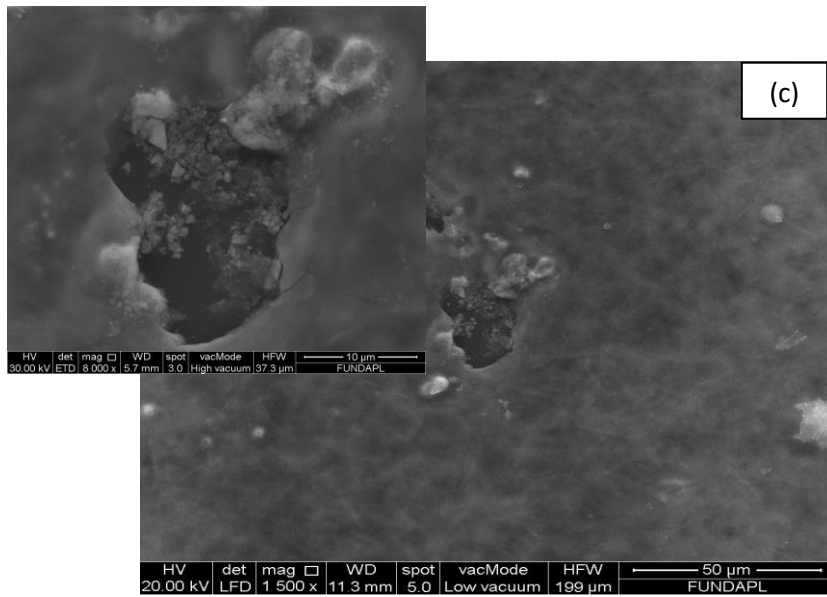


Figure III.16 : Spectres EDX typiques d'échantillons (a) 100% SnO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn et (c) SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.

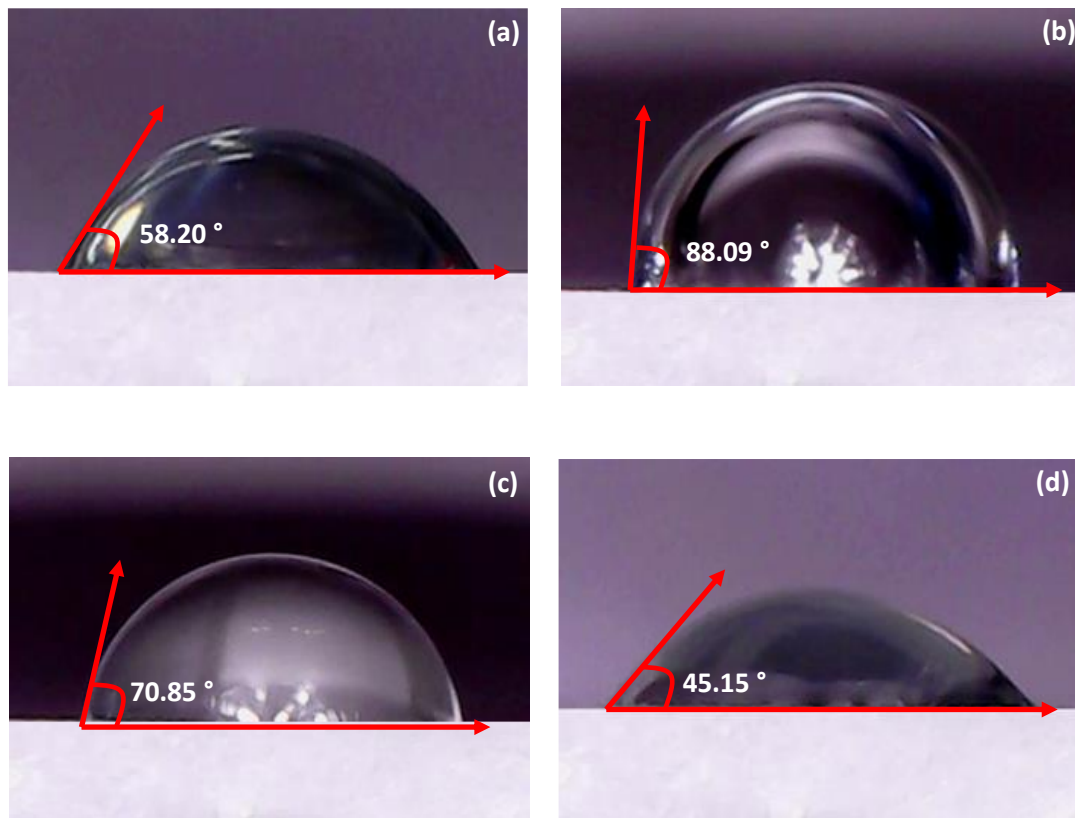
La morphologie des films est étudiée par MEB. Les micrographies de la surface des films de SnO<sub>2</sub> non dopé, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées sur les figures III.17(a), III.17(b) et III.17(c), respectivement. A partir de ces figures, les observations au MEB ont montré que les couches de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées sont relativement denses et rugueuses. On observe aussi pour le film dopé à 5.6 at.%Zn, la surface est compacte avec une structure nanométrique granulaire et distribuée de manière aléatoire (figure III.17(a)). Alors que dans le film dopé avec 12.1 at.%Zn, la surface est plus rugueuse par rapport aux films déposés indique que le film de SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn a une surface spécifique plus élevée que les autres films.





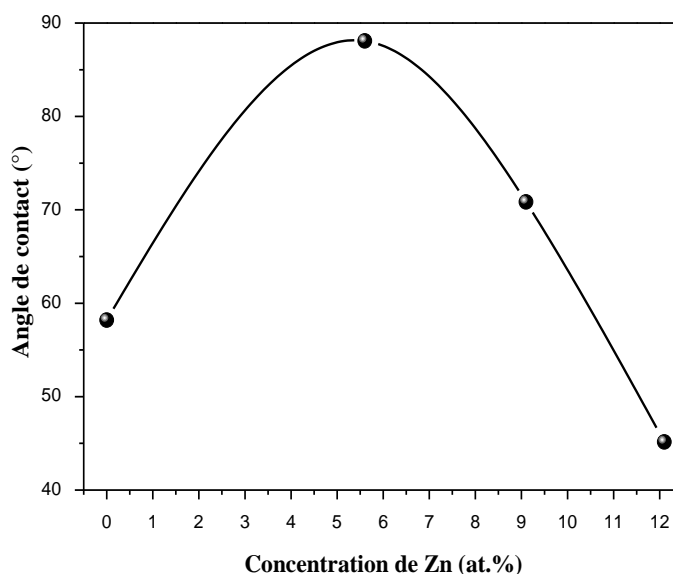
**Figure III.17 :** Micrographies MEB de la surface des échantillons (a) 100% SnO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn et (c) SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.

### Angle de Contact



**Figure III.18 :** Image d'une goutte d'eau sur la surface d'un film de : (a) SnO<sub>2</sub> non dopé, (b) SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn (c) SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Zn et (d) SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.

La figure III.18 montre les différentes images d'une goutte d'eau distillé d'un volume de 5  $\mu$ l des films de 100% SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn, SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.



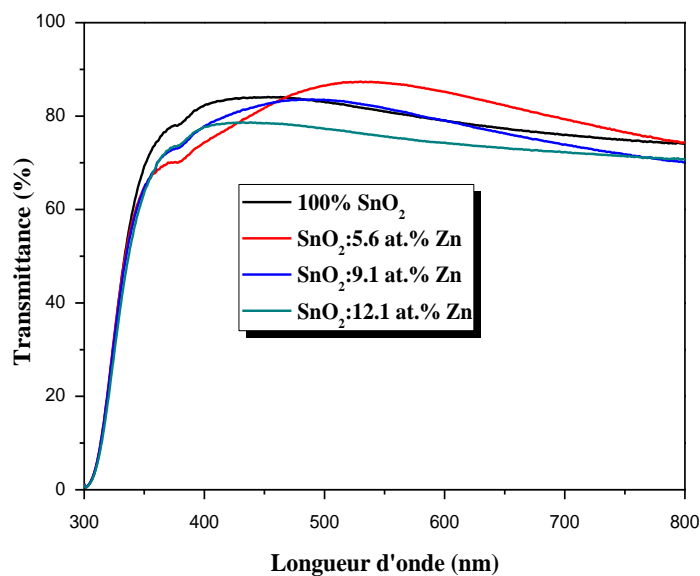
**Figure III.19 :** Variation de l'angle de contact pour les couches minces de 100% SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn, SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.

La figure III.19 indique la variation de l'angle de contact ( $\theta$ ) de la goutte d'eau des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés à diverses concentrations de Zn. Suivant la figure III.19, l'angle de contact est dans la gamme de 45° jusqu'à 88° en fonction des différentes concentrations de Zn a été remarquée. Les valeurs mesurées expérimentalement de  $\theta$  pour nos films sont  $< 90^\circ$  qui décrivent le caractère hydrophile. Le même comportement a été observé par Khalfallah et al. [34] en étudiant les films de SnO<sub>2</sub> dopés Ni déposés par la technique de spray pyrolyse et qui sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques à faible coût. Ce comportement pourrait être attribué à l'effet de la densité des couches, de la rugosité de surface, du mode de préparation des couches minces [90]. De plus, on remarque aussi une augmentation de la valeur de l'angle de contact avec l'ajout de Zn à 5.6 at.% ( $\theta = 88^\circ$ ), puis une diminution pour le film dopé Zn à 12.1 at.% ( $\theta = 45^\circ$ ) ont été signalées (voir la figure III.19). Ce phénomène est probablement dû à la variation de la taille des cristallites (comme indiqué dans la figure III.15) et de la rugosité de surface (figure III.17). Le même résultat a été observé par Eskandari et al. [106] en étudiant des films de Cu<sub>2</sub>O déposés par spin-coating pour des températures de dépôt variant entre 250 °C et 500 °C. Suivant la littérature [90], la variation de l'angle de contact est contrôlée par la rugosité de surface des films élaborés. Ceci est en bon accord avec les résultats de MEB et de la taille des cristallites. D'après ces

résultats, on peut conclure que la concentration de dopage égale à 5.6 at.% peut être considérée comme une concentration critique dans le changement de la morphologie de la surface du SnO<sub>2</sub> dopés Zn, qui est liée aux changements de la rugosité de la surface dans le processus de cristallisation.

### III.3.3 Caractérisation optique

La figure III.20 représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) non dopée et dopées Zn en fonction de la longueur d'onde comprises entre 300 nm et 800 nm.



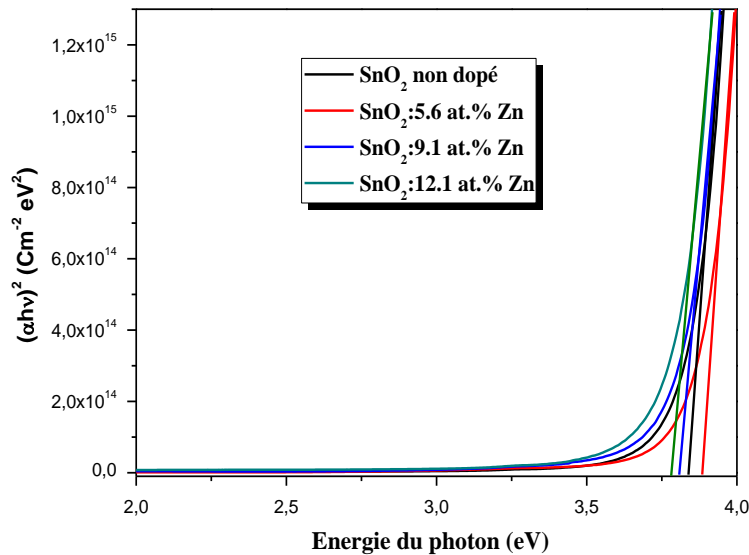
**Figure III.20 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO<sub>2</sub> pour différents taux de dopage en zinc.

On note sur la figure III.20 que lorsque la concentration de dopage augmente, la transmittance augmente jusqu'à 87% pour le dopage de 5.6 at.%Zn et diminue pour des concentrations de dopage comprises entre 5.6 at.%Zn et 12.1 at.%Zn. Ce comportement peut être dû à l'augmentation de la rugosité de la surface des films (figure III.17). Le même comportement a été observé par le travail de Shinde et al. [107]. Il a été constaté que le film dopé avec 5.6 at.%Zn avait une valeur de transparence égale à 87 %, ce qui est grande par rapport les valeurs rapporté dans les Réfs. [108-110]. Ces résultats expliquent l'amélioration de la transmittance visible qu'il convient d'attribuer à la plus grande taille des cristallites [111]. La valeur de la transmittance (87%) trouvée dans notre présent travail est améliorée par rapport à celle donnée par Cho et al. (T = 85%) [108] pour des films de SnO<sub>2</sub> dopés Zn

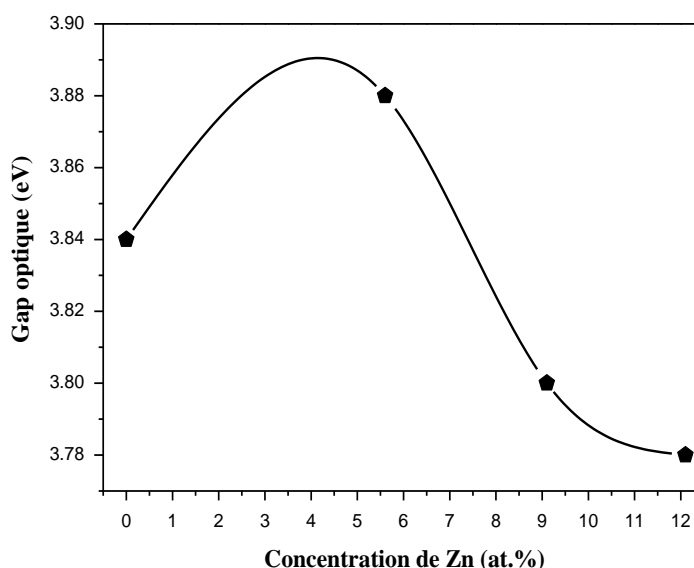
déposés par pulvérisation RF et selon Abdallah et al. [109] le dopage de SnO<sub>2</sub> avec du zinc déposé par spray pyrolyse ultrasonique ayant une transmittance élevée égale à 75%. L'augmentation de la transmittance pourrait être attribuée à la cristallisation des films. De plus, la valeur élevée de la transparence trouvée pour le film de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn est associée à la bonne cristallinité. Par conséquent, ce résultat est important pour les applications industrielles, en particulier dans les cellules solaires en couche mince comme électrode transparent. D'autre part, la diminution de la transmittance pour les concentrations de dopage variant entre 5.6 at.%Zn et 12.1 at.%Zn peut être due à l'augmentation de la dispersion des photons due aux défauts cristallins qui sont d'autre part créés par la distorsion du réseau. Selon les travaux de Shinde et al. [107], la réduction de la transmission optique est due à l'absorption des porteurs libres de photons. Ce résultat est en bon accord avec ceux de DRX. De plus, cette diminution de T(%) est due à la surface rugueuse du film [100].

### III.3.3.1 Détermination de l'énergie du gap optique (E<sub>g</sub> : bande interdite)

La largeur de bande interdite des couches minces de 100% SnO<sub>2</sub> et dopées zinc a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen de la méthode graphique de la relation III.4. La figure III.21 donne une illustration de détermination d'E<sub>g</sub> des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de taux de dopage en Zn.



**Figure III.21 :** Evolution de l'énergie du gap optique de SnO<sub>2</sub> dopés pour différents concentration de Zn (0 – 12.1 at.t%).

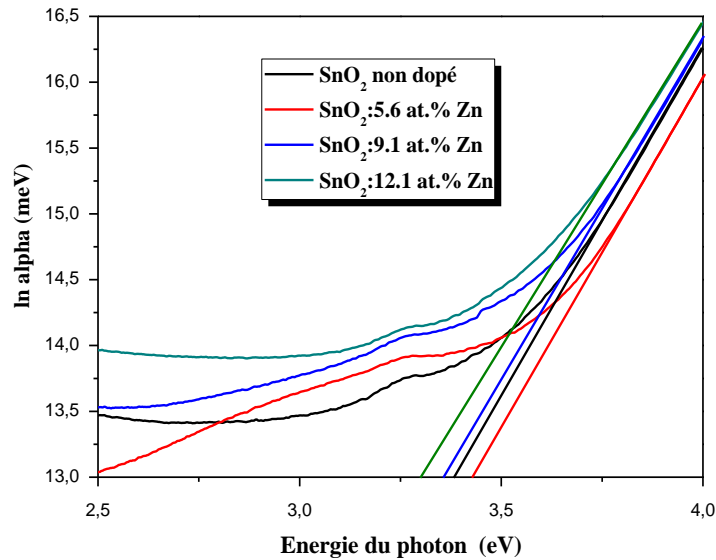


**Figure III.22 :** Variation du gap optique des films de SnO<sub>2</sub> pur, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn, SnO<sub>2</sub>:9.1 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:12.1 at.%Zn.

La variation de l'énergie du gap obtenu pour les films de SnO<sub>2</sub> pur et dopés zinc est illustrée dans la figure III.22. On observe que l'ajout du dopant décale le seuil fondamental d'absorption vers les grandes énergies (courte longueur d'onde), comme indiqué dans la figure III.22. Ce résultat signifie un élargissement du gap optique. En effet, celle-ci passe de 3.84 à 3.88 eV lorsque la concentration du dopant passe de 0 à 5.6 at.%Zn. Cette augmentation est due à l'augmentation de nombre des porteurs libres, peut s'expliquer par l'efficacité du dopage par les atomes de zinc qui sont incorporés dans le film par les sites de substitution. De plus, cette croissance de  $E_g$  est due à l'amélioration de la qualité cristalline qui est confirmée par la caractérisation DRX. Autrement dit pour des concentrations en zinc > 5.6 at.% on observe une réduction du gap optique, cette réduction peut être interprétée par la dégradation de la qualité cristalline ou peut être due au désordre causé par des défauts électroniques et des impuretés dans le réseau de SnO<sub>2</sub>. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par plusieurs auteurs [112-113]. L'étude de Mishra et al. [114] sur les films de SnO<sub>2</sub> dopés Zn, montre la même tendance du gap optique qui augmente pour des concentrations inférieures à 1 at.% Zn, au-delà de cette concentration le gap diminue. Khalfallah et al. [34] ont trouvé la même variation du gap optique en fonction de la concentration du dopant pour les couches SnO<sub>2</sub>:at.%Ni déposées par spray pyrolyse. De plus, la valeur du gap optique trouvée (3.88 eV) pour le film dopé à 5.6 at.%Zn est supérieure à celle donnée par Xu et al. (3.34 eV) [110] et

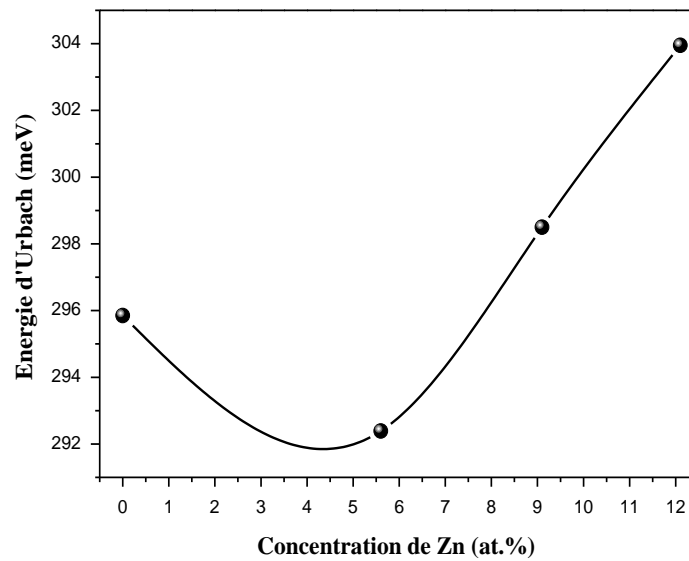
Kumar et al. (3.67 eV) [115]. Par conséquent, on peut conclure que l'ajout de 5.6 at.%Zn au film de SnO<sub>2</sub> améliore le gap optique.

### III.3.3.2 Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre)



**Figure III.23 :** Variation de  $\ln(\alpha)$  par rapport à l'énergie photonique pour nos films.

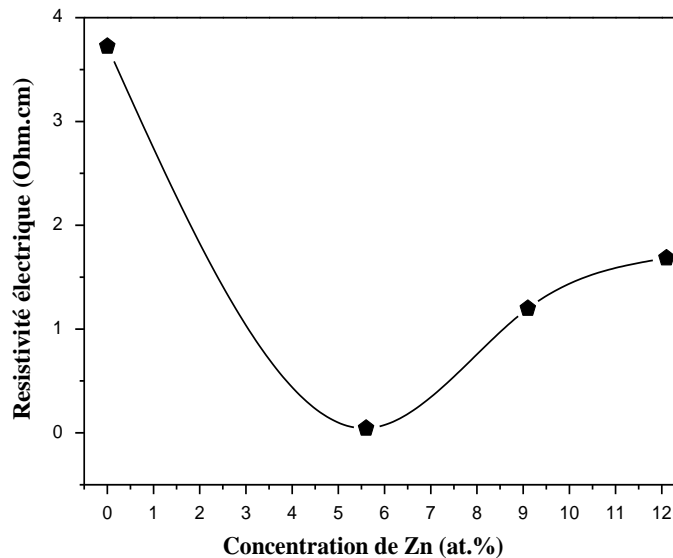
Pour déterminer le désordre des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées Zn, on trace  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  comme le montre la figure III.23.



**Figure III.24 :** Variation de désordre ( $E_0$ ) des films de SnO<sub>2</sub> pur et dopés Zn.

La variation du désordre (énergie d'Urbach) en fonction de la concentration de Zn est représentée sur la figure III.24. Il a été remarqué que l'évolution de l'énergie d'Urbach est inversement proportionnelle à celle du gap optique. Le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [107, 116]. La relation de la variation inverse entre  $E_{00}$  et  $E_g$  est logique car le désordre est caractérisé par la largeur de la queue de la bande de valence ou de conduction et le gap optique est la différence d'énergie entre les queues des deux bandes. Il y a également une diminution de  $E_{00}$  pour le film de  $\text{SnO}_2$  :5.6 at.%Zn. Après cette valeur, l'énergie d'Urbach augmente avec l'ajout des concentrations de 9.1 at.%Zn jusqu'à 12.1 at.%Zn. Cette diminution de désordre mène à une amélioration de la stœchiométrie. Par conséquent, il est conclu que le film de  $\text{SnO}_2$  dopé avec 5.6 at.%Zn présente une bonne qualité structurale.

### III.3.4 Caractérisation électrique (quatre pointes)



**Figure III.25 :** Variation de la résistivité électrique de nos films.

La figure III.25 montre la variation de la résistivité des films de  $\text{SnO}_2$  en fonction des différents pourcentages de dopage en zinc. Selon la figure III.25, on constate que la résistance électrique de la couche de  $\text{SnO}_2$  non dopée a une valeur de  $3.724 \Omega \cdot \text{cm}$ . Avec le dopage elle diminue à un minimum de  $0.044 \Omega \cdot \text{cm}$  pour 5.6 at.% en Zn puis commence à augmenter pour atteindre la valeur de  $1.684 \Omega \cdot \text{cm}$  à 12.1% en dopage. Ces comportements peuvent être expliqués comme suit: la chute initiale de la résistivité électrique pour le film de  $\text{SnO}_2$ :5.6 at.%Zn est probablement due à l'augmentation du nombre de porteurs libres, de sorte que les atomes de zinc dans le film sont électriquement actifs. Comme cette diminution de la résistivité peut être corrélée à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge qui

s'explique par l'augmentation de la taille des cristallites (figure III.15). La même observation a été trouvée par Abdallah et al. [109], la diminution de la résistivité en fonction de la concentration est due à l'augmentation des défauts qui agissent comme donneurs dans la couche mince semi-conductrice. De plus, cette diminution dans la valeur de la résistivité peut s'expliquer par le remplacement de  $\text{Sn}^{+4}$  par les cations  $\text{Zn}^{+2}$ . Cette réduction est probablement due à la réduction du désordre (figure III.24), la réorganisation du réseau s'accompagne de la réduction des atomes de Zn en position inertielle. Des résultats similaires ont également été trouvés pour le  $\text{SnO}_2/\text{Zn}$  [117]. Cependant, l'augmentation de la résistivité peut s'expliquer par la surface rugueuse où la mobilité des porteurs de charge sera réduite par l'augmentation de la diffusion en surface des porteurs de charge mobiles. Ce résultat est en bon accord avec Baraneedharan et al. [117].

Le tableau III.3 présente les valeurs de la résistivité électrique pour les couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopée Zn déposées par différentes techniques. Selon le tableau III.3, il est intéressant de noter que la meilleure valeur de la résistivité électrique obtenue dans ce travail est inférieure à celle obtenue par les techniques de : spray pyrolyse, spin coating, CVD et pulvérisation RF.

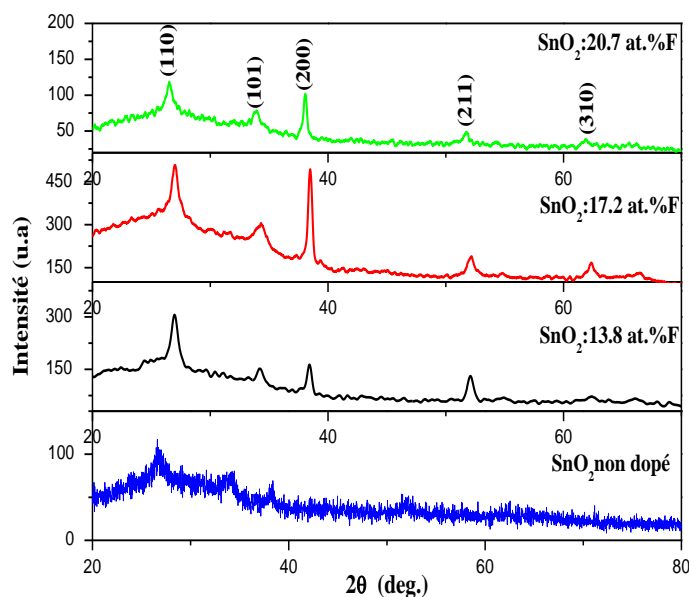
Technique	Temperature, (°C)	Résistivité, ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Réf.
Pulvérisation RF	-	0.130	58
Spray pyrolyse	340	0.133	50
Spray pyrolyse	340	0.275	59
Spray pyrolyse	400	0.044	Notre travail

**Figure III.3** : Comparaison de la résistivité électrique de  $\text{SnO}_2$  dopé Zn élaborés par différents techniques.

#### III.4 Effet du dopage au fluor

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence la concentration de dopage en fluor sur les propriétés physiques de couches minces à partir de l'oxyde d'étain élaborées par spray pyrolyse en utilisant comme source de dopant le fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) avec une masse molaire de 37.0369 g/mol.

### III.4.1 Caractérisation structurale



**Figure III.26 :** Spectres de diffraction des rayons X des films de SnO<sub>2</sub> obtenus avec différentes concentrations de dopage en fluor.

Les spectres de DRX obtenus des films de SnO<sub>2</sub> pur et dopés fluor de 13.8 – 20.7 at.% sont donnés dans la figure III.26. Dans l'intervalle de balayage ( $2\theta$ ) entre 20 - 80°, on voit que plusieurs pics sont situés à 26.98°, 34.19°, 38.47°, 52.04°, 62.14° et 65.98° correspondant aux plans de diffraction (110), (101), (200), (211), (310) et (301) respectivement. La présence de tels pics confirme que la structure de 100% SnO<sub>2</sub> et dopée fluor est polycristallin et tétragonal et convient bien avec le fichier international d'identification des poudres de SnO<sub>2</sub> (JCPDS N° 41-1445) ayant la structure cassitérite (rutile tétragonal) [34, 18]. De plus, on remarque aussi deux pics sont présents avec des orientations préférentielles qui sont (110) et (200) respectivement pour les SnO<sub>2</sub> dopés dans les intervalles 0 – 13.8 at.% et 17.2 - 20.7 at.%. Ce changement préférentiel de l'orientation (200) au lieu de (110) durant la croissance des couches est probablement dû à la nucléation causée par la présence de l'atome du F avec des concentrations élevées. Avec l'augmentation de la concentration de dopage au fluor, la structure du rutile reste la même. D'autres plans principaux de cassitérite ont également été détectés mais avec des intensités significativement plus faibles. Il ressort des spectres DRX qu'aucun pic de la phase d'impureté provenant du dopant F. Ceci s'explique facilement par la forte dilution du fluor dans la structure de SnO<sub>2</sub> par le remplacement des atomes d'O par des atomes de F dans les films de SnO<sub>2</sub>/F [120]. Le même résultat a été observé par Khelifi et al.

[121] en étudiant des films de SnO<sub>2</sub>:F déposés par pulvérisation ultrasonique pour des concentrations de fluor variant entre 2 % et 5 % avec une température de substrat égale à 450 °C.

### III.4.1.1 Taille des cristallites

La taille des cristallites a été calculée à partir de la formule de Scherrer et de la densité de dislocations ( $\delta$ ) pour le pic (110). Le tableau III.4 résume les valeurs de la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites et la densité de dislocations des différentes couches de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées en fonction de la concentration du dopant en F.

Echantillon	FWHM	D, (nm)	$\delta$ , (nm <sup>-2</sup> )
SnO <sub>2</sub> non dopé	0.53777	15.189	0.0043
SnO <sub>2</sub> :13.8 at.% F	0.48347	16.907	0.0034
SnO <sub>2</sub> :17.2 at.% F	0.37513	21.767	0.0021
SnO <sub>2</sub> : 20.7 at.% F	0.51684	15.802	0.0040

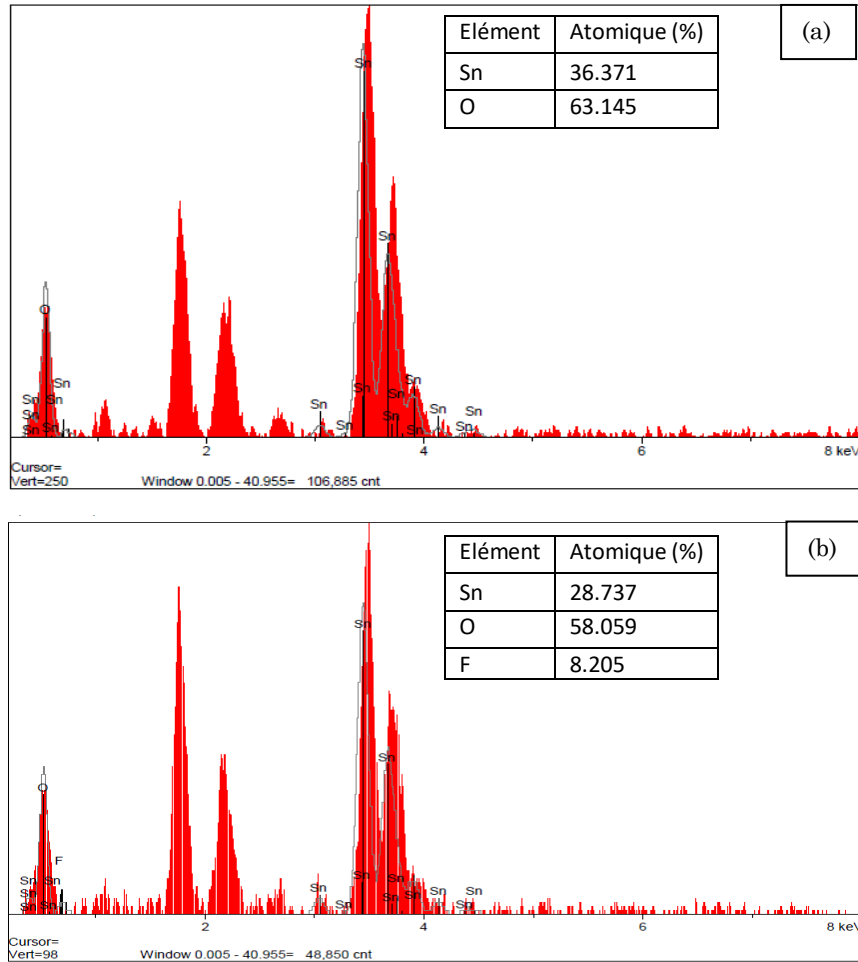
**Tableau III.4 :** Variation de FWHM, la taille des cristallites et la dislocation de nos films.

Les valeurs de FWHM, de la taille des cristallites et la dislocation en fonction de la concentration en dopant fluor sont résumées dans le tableau III.4. On remarque d'après le tableau au-dessus, que les valeurs de la taille des cristallites augmente de 15.189 nm dans le cas de film non dopé pour atteindre la valeur de 21.767 nm du film de SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F lorsque la dislocation diminue en raison du remplacement des atomes d'oxygène par de fluor dans le réseau SnO<sub>2</sub>/F [120]. Selon Bouhdjer et al. [122] cette augmentation de D est probablement due à l'augmentation des atomes de fluor arrivant sur le substrat qui ont un grand rayon atomique, provoquant ainsi une augmentation des nombres de nucléation qui se combinent pour former des grains plus gros. Au-delà de la concentration 17.2 at.%F, la taille des cristallites diminue ( $D_{\text{SnO}_2:20.7 \text{ at.\%F}} = 15.802 \text{ nm}$ ) est probablement due à l'incorporation d'ions de F<sup>-</sup> dans le réseau de SnO<sub>2</sub> qui prend des sites interstitiels [121].

### III.4.2 Caractérisation morphologique

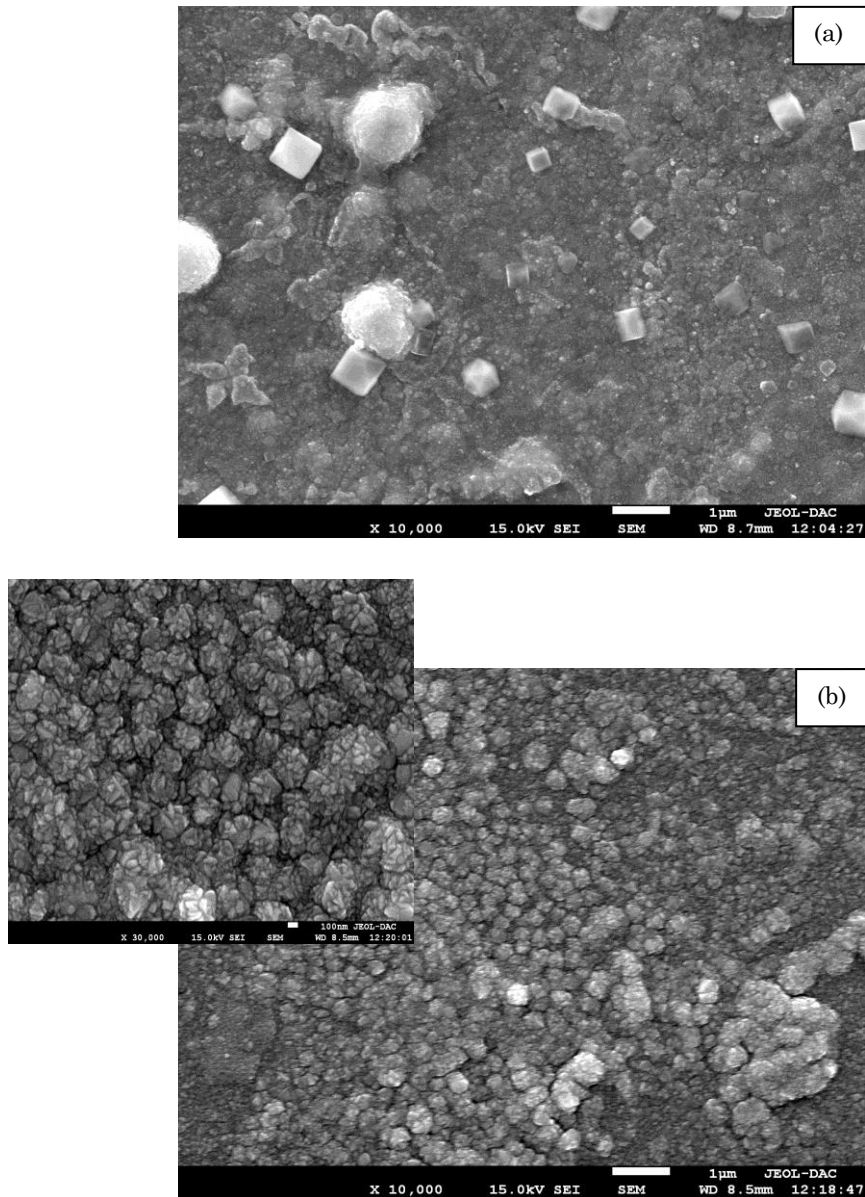
#### III.4.2.1 EDX et MEB

Les spectres EDX des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés 20.7 at.%F sont présentés sur la figure III.27. L'analyse indique la présence des éléments Sn, O et F formant la couche de SnO<sub>2</sub> non dopé et de SnO<sub>2</sub> dopé F.



**Figure III.27 :** Spectre EDX de couches minces de (a) 100% SnO<sub>2</sub> et (b) SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F.

La morphologie et la structure de la surface des films sont étudiées au moyen d'observations de MEB, comme indiqué dans la figure III.28. Sur la figure III.28(a), on observe que la surface du film de SnO<sub>2</sub> non dopé a un aspect rugueux. Il est formé d'agglomération irrégulière de grains avec l'aspect d'une phase cubique. La figure III.28(b) illustre que la surface du film SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F est uniforme et se compose de nanofleurs cristallines (comme le montre le grossissement) compactes et denses. Les nanofleurs cristallins sont répartis en douceur sur le substrat de verre avec une forte adhérence et sans défauts macroscopiques tels que des vides et des fissures. On observe également, la phase cubique de SnO<sub>2</sub> disparaît.



**Figure III.28 :** Micrographies électroniques à balayage des films minces de a)  $\text{SnO}_2$  non dopé et b)  $\text{SnO}_2:20.7 \text{ at.}\%F$ .

#### III.4.2.2 Angle de Contact

La figure III.29 montre les différentes images statiques de nos films toujours obtenu à partir d'une goutte d'eau d'un volume de  $5 \mu\text{l}$  et après 5 secondes (pour éviter tout effet d'évaporation de l'eau liquide).

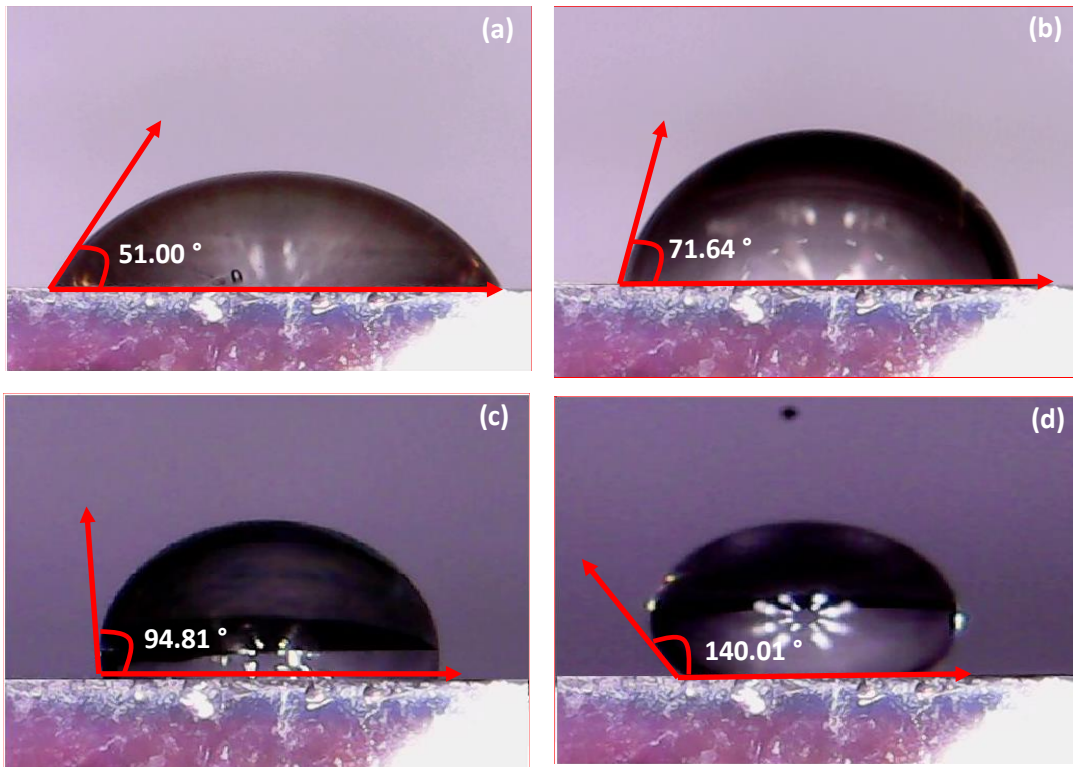


Figure III.29 : Images statiques de l'angle de contact de nos films.

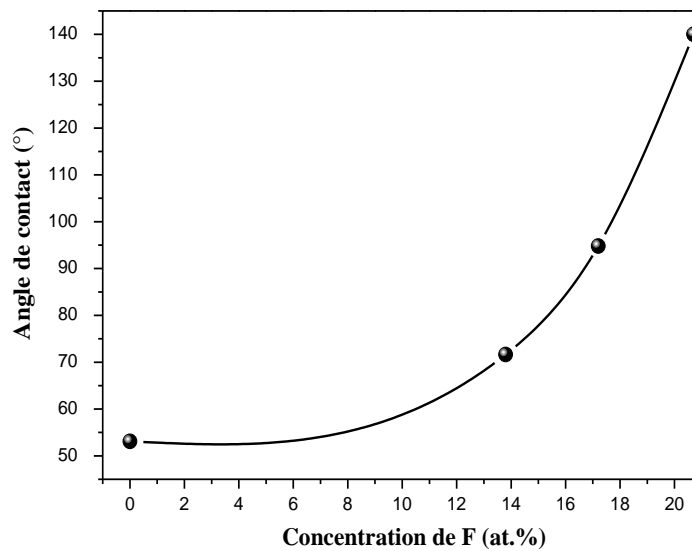
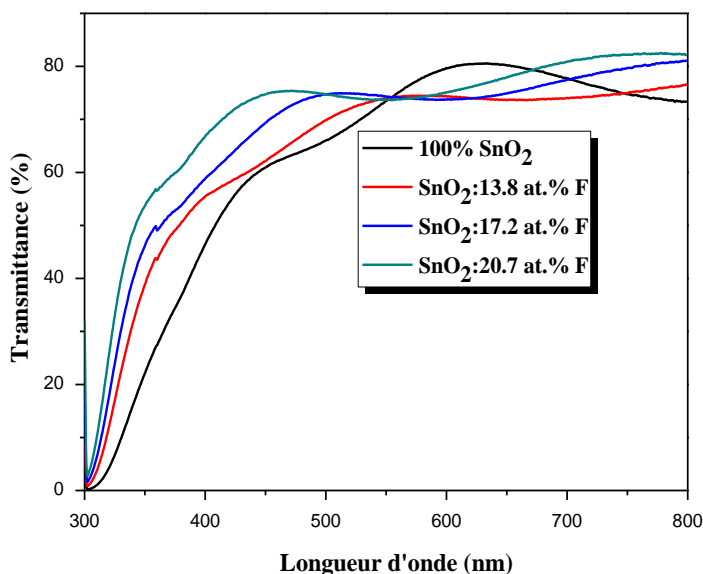


Figure III.30 : Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau distillé des films de SnO<sub>2</sub> pur et dopés avec différentes concentrations de F.

La figure III.30 montre la variation de l'angle de contact (CA) avec une goutte d'eau des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés F. A partir de la figure précédente, on constate une augmentation de CA en fonction de l'ajout de F de 51° jusqu'à 140°. Le même résultat a été observé par Ben Ameer et al. [123] en étudiant des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés F déposés par la technique de spray pyrolyse. Pour les films non dopé et dopés à 13.8 at.%F, les valeurs de l'angle de contact sont < 90°, ce qui décrit le caractère hydrophile. Ce comportement est similaire aux résultats rapportés dans la littérature, tels que les couches minces de SnO<sub>2</sub> dopés Ni [34] et de SnO<sub>2</sub> dopés Zn [18]. Ce caractère présente une caractéristique prometteuse pour les applications photocatalytiques [124] et capteurs de gaz [121, 125-130]. Cependant, au-delà de 13.8 at.%F les valeurs de l'angle de contact mesurées sont > 90°, ce qui montre le caractère hydrophobe des films produits par le procédé spray pyrolyse. Ce caractère présente une caractéristique importante pour les cellules solaires en couche mince.

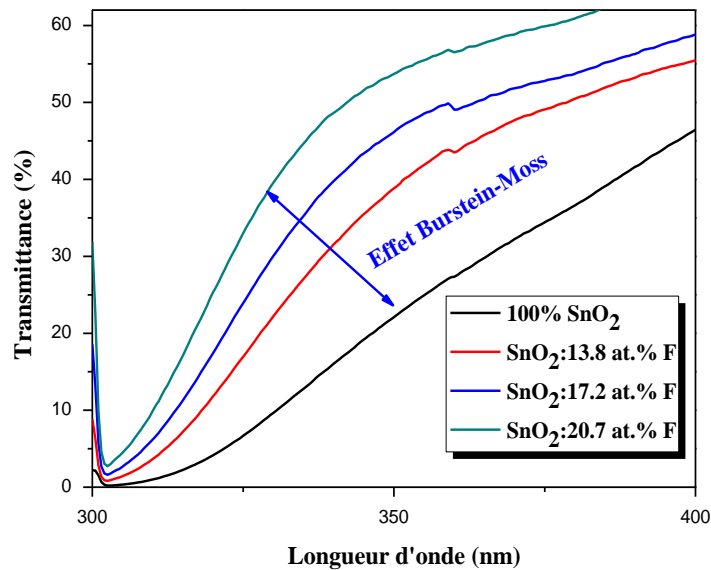
### III.4.3 Caractérisation optiques



**Figure III.31 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO<sub>2</sub> pour différents taux de dopage de fluor.

Les spectres de transmission optique des couches de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées à trois concentrations différentes en F (13.8, 17.2 et 20.7 at.%) ont été tracés sur la figure III.31. Tous les spectres montrent une transparence élevée dans la plage visible (400 à 800 nm) avec une transmission moyenne d'environ 75% pour chaque film. Des franges d'interférence

peuvent être observées pour tous les échantillons ; cette observation confirme l'homogénéité des couches élaborées. De plus, on peut facilement remarquer que le dopage de SnO<sub>2</sub> par le fluor conduit à une amélioration de la transmission optique (figure III.31). La transmission optique élevée pour le film dopé à 20.7 at.%F égale à 83 % suggère que ce film peut être utilisé comme fenêtre optique dans les cellules solaires et dans les différents dispositifs optoélectroniques comme les capteurs à plaques planes.



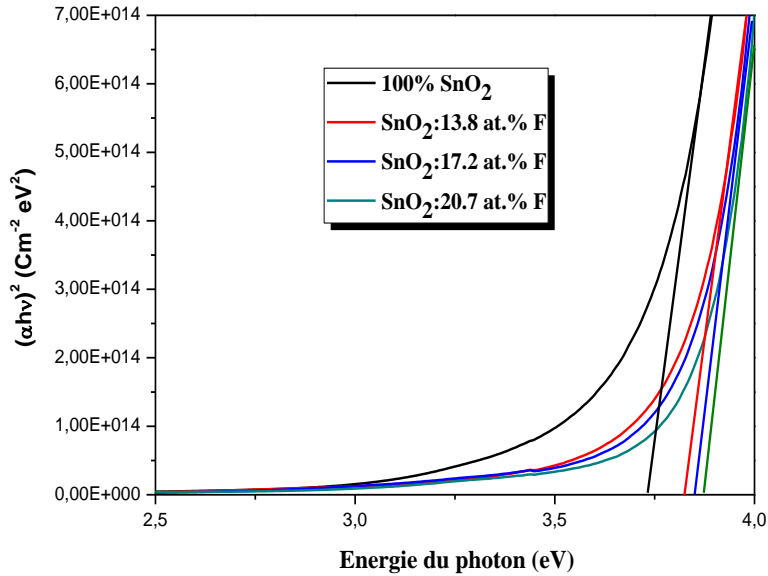
**Figure III.32 :** Zoom des spectres de transmission pour  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$  de nos films.

Pour mieux voir l'effet du dopage sur le comportement des films à base de SnO<sub>2</sub> produits par la méthode de spray pyrolyse, nous avons réalisé un agrandissement des tranches de transmission au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans le domaine UV pour des longueurs  $\leq 400 \text{ nm}$  comme le montre la figure III.32. Pour une longueur d'onde égale à 400 nm, on voit que les diagrammes de transmittance évoquent bien la chute due à l'absorption inter-bande (absorption fondamentale). Une évolution vers des longueurs d'onde plus courtes pour les films non dopé et dopés F qui reflète l'effet Burstein-Moss (BM) [80] et entraîne une transmission améliorée dans la gamme UV, une caractéristique très importante pour les applications de cellules solaires en couche mince car ils permettent à plus de photons de haute énergie d'atteindre la cellule solaire.

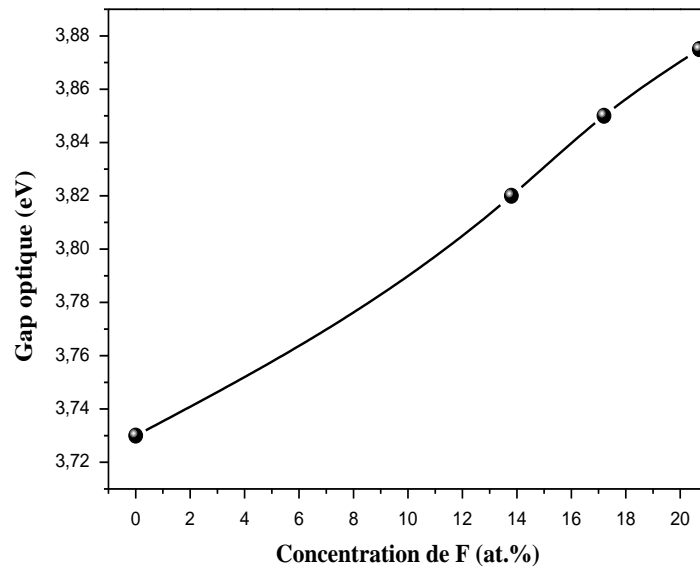
#### III.4.3.1 Détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ : bande interdite)

Pour évaluer le gap optique ( $E_g$ ) du SnO<sub>2</sub>:F, nous avons utilisé la relation de Tauc décrite précédemment. Ainsi, nous avons vu que le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie

des photons détermine  $E_g$  uniquement par le tracer de la pente dans la région d'absorption et son intersection avec l'axe de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) comme illustrée sur figure III.33.



**Figure III.33 :** Détermination de l'énergie de gap des films de SnO<sub>2</sub> pur et dopés avec différentes concentrations de fluor.



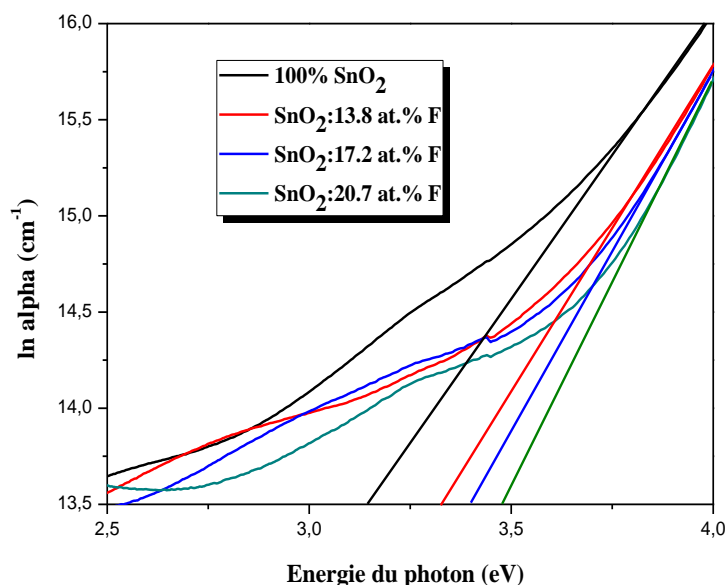
**Figure III.34 :** Variation du gap optique des films de SnO<sub>2</sub> à différentes concentrations de F.

La variation de  $E_g$  du SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés F est représentée sur la figure III.34. La figure III.34 montre que l'ajout de dopant dans l'intervalle de 0 at.% à 20.7 at.% a tendance à

augmenter le gap optique. Ce décalage de la bande interdite avec l'ajout de dopage en F (c'est-à-dire la concentration de porteurs) peut s'expliquer par l'effet Burstein – Moss (B – M) ; le bord d'absorption se déplace vers une énergie plus élevée avec l'augmentation de la concentration en porteurs [131]. Un comportement similaire a été observé par plusieurs auteurs [121, 131-132].

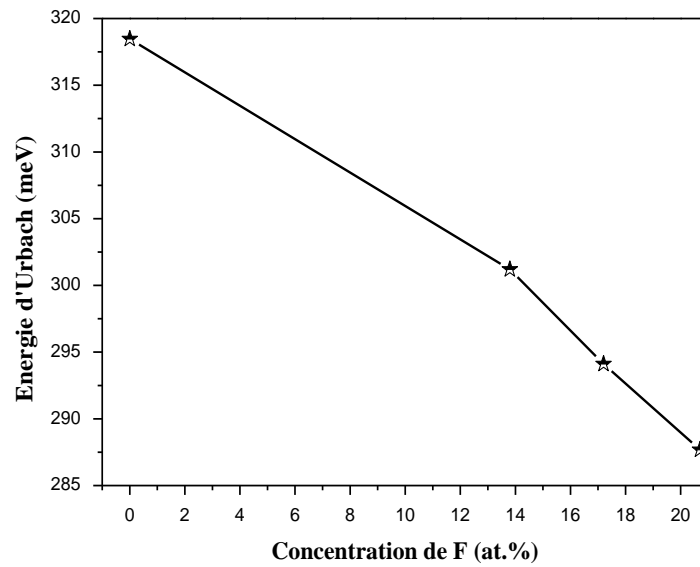
#### III.4.3.2 Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre)

L'énergie d'Urbach pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées avec différentes concentrations de dopage en F est déterminée en traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ), comme le montre la figure III.35.



**Figure III.35 :** Tracés de  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie des photons pour la détermination de l'énergie d'Urbach de nos couches minces.

L'évolution de l'énergie d'urbach obtenu pour les films SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés fluor est présentée dans la figure III.36. La figure III.36 montre que l'ajout du dopant a tendance de diminuer le désordre dans l'intervalle 0 – 20.7 at.%. Étant donné que l'énergie d'Urbach est liée aux défauts structuraux, la diminution des défauts structuraux observés à partir de l'analyse DRX (tableau III.4) avec le dopage entraîne une diminution des valeurs d'énergie d'Urbach.



**Figure III.36 :** Variation de l'énergie d'Urbach des films de SnO<sub>2</sub> à différentes concentrations de F.

#### III.4.4 Caractérisation électrique (effet hall)

Echantillon	$\rho$ , ( $\Omega$ .cm)	$\mu$ , ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$n$ , ( $\text{cm}^{-3}$ )
SnO <sub>2</sub> non dopé	3.721	$3.24 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{14}$
SnO <sub>2</sub> :13.8 at.% F	$1.47 \times 10^{-1}$	$4.458 \times 10^{-2}$	$9.494 \times 10^{16}$
SnO <sub>2</sub> :17.2 at.% F	$8.265 \times 10^{-2}$	$8.756 \times 10^{-1}$	$8.626 \times 10^{19}$
SnO <sub>2</sub> :20.7 at.% F	$2.245 \times 10^{-4}$	$2.455 \times 10^1$	$1.128 \times 10^{21}$

**Tableau III.5 :** Récapitulation de la résistivité ( $\rho$ ), de la mobilité ( $\mu$ ) et de la concentration de porteurs ( $n$ ) obtenues pour les films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés fluor pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 20.7 at.%.

Afin d'évaluer les différents paramètres tels que la résistivité électrique ( $\rho$ ), la mobilité ( $\mu$ ) et la concentration de porteurs libres ( $n$ ). Des mesures d'effet Hall ont été effectuées, qui sont résumées dans le tableau 5.III. Les mesures de l'effet Hall indiquent en premier lieu que les couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées fluor (FTO) sont des semi-conducteurs de type n. En second lieu comme indiqué dans le tableau III.5, une augmentation de la concentration de porteurs et de la mobilité avec l'augmentation du dopage au fluor peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des cristallites des films en fonction de l'ajout de F, comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X (figure III.26). Ainsi, l'amélioration de la cristallinité des films réduit la perte de porteurs, comme l'ont rapporté Vasu et Subrahmanyam [133]. En raison de l'augmentation de la concentration en porteurs et

de la mobilité, la résistivité de ces films diminue (tableau III.5). Cela peut être attribué aux ions fluor occupant les sites d'oxygène dans le réseau de SnO<sub>2</sub> créant des électrons libres entraînant une augmentation de la conductivité électrique. De plus, la valeur de  $\rho$  ( $2.245 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ) est minimale et  $\mu$  ( $2.455 \times 10^1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ) et  $n$  ( $1.128 \times 10^{20} cm^{-3}$ ) sont maximales pour le film de SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F indiquant il s'agit de la concentration optimale pour les applications optoélectroniques.

Méthode	$\rho, \Omega.cm$	$\mu, (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	$n, (cm^{-3})$	Ref.
PLD	$1.3 \times 10^{-3}$	13.9	$3.6 \times 10^{20}$	72
APCVD	$4.99 \times 10^{-4}$	17.8	$7.09 \times 10^{20}$	75
Sputtering	$1.7 \times 10^{-2}$	-	-	76
Spray pyrolyse ultrasonique	$8.5 \times 10^{-4}$	-	-	77
Spray pyrolyse ultrasonique	$4.52 \times 10^{-4}$	24.68	$5.73 \times 10^{20}$	78
Spray pyrolyse	$2.3 \times 10^{-4}$	74	$6.9 \times 10^{20}$	79
Spray pyrolyse	$15 \times 10^{-4}$	21.86	$1.87 \times 10^{20}$	80
Spray pyrolyse	$2.245 \times 10^{-4}$	24.55	$1.128 \times 10^{20}$	Notre travail

**Figure III.6 :** Comparaison de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des films de SnO<sub>2</sub>:F est celles rapporté par d'autres auteurs et de notre étude.

Le tableau III.6 présente les valeurs de la résistivité électrique pour les couches minces de FTO déposées par différentes techniques. Il est intéressant de noter que la meilleure valeur de la résistivité électrique obtenue pour le film dopé en 20.7 at.% dans ce travail est inférieure à celle obtenue par spray pyrolyse, spray pyrolyse ultrasonique, le dépôt laser pulsé (PLD), le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) et la technique de pulvérisation cathodique.

### III.5 Synthèse des résultats

Comme il a été introduit dans la problématique de cette thèse où son objectif était de trouver un alternative aux TCOs à base d'indium par la méthode spray pyrolyse et leur application dans les cellules solaires en couche mince. Notre choix a été porté sur les dopants, qui ont fait les objets des trois séries de dépôt, qui sont en l'occurrence le nickel, le zinc et le fluor.

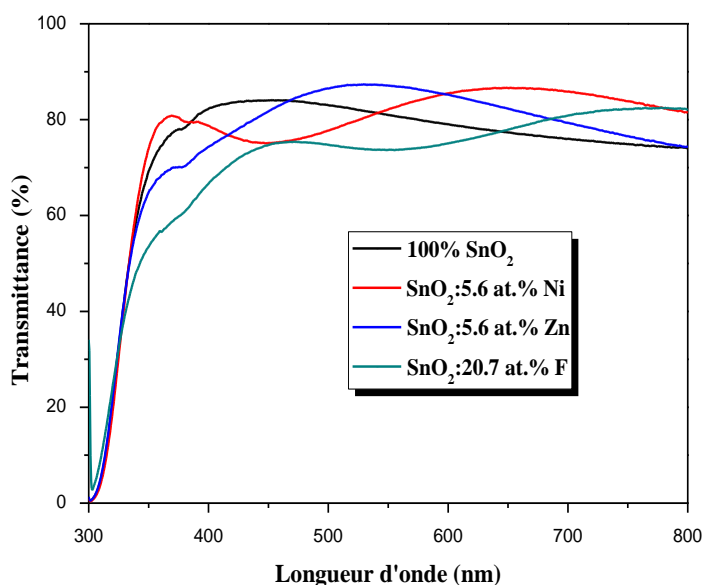
A la fin de ce chapitre on présentera les différents comportements évoqués par ces dopants sur les propriétés physiques du SnO<sub>2</sub> suites aux effets de ces trois dopants en particuliers sur les propriétés optoélectroniques des films de SnO<sub>2</sub> dopés élaborés par la méthode de spray pyrolyse. La synthèse de nos résultats trouvés dans cette étude est faite en utilisant les techniques de caractérisation optiques et électriques décrites dans le chapitre II. Vu que ces éléments dopants ont des différentes structures électroniques et différentes tailles des rayons atomiques. Il a été montré, dans les résultats de trois dopants, que l'incorporation

soit de nickel ou de zinc ou de fluor introduit des améliorations sur les propriétés optiques et électriques des films minces dopés par rapport aux couches non dopées de SnO<sub>2</sub>.

### III.5.1 Propriétés optiques des films de SnO<sub>2</sub> dopé (5.6 at.%Ni, 5.6 at.%Zn et 20.7 at.%F)

On a vu que l'effet de l'ajout de ces trois dopants dans le réseau du SnO<sub>2</sub> se diffèrent d'un dopant à l'autre et que la substitution se fait soit avec l'atome de l'oxygène ou de l'étain. Il est de même pour les propriétés optiques ; les différents effets de chaque dopant sur les propriétés de SnO<sub>2</sub> sous les mêmes conditions de dépôt (chapitre II) pour avoir une bonne propriété électrique sont pris en considération.

#### III.5.1.1 Transmittance



**Figure III.37 :** Différents spectres de transmittance de 100% SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Ni, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F.

La figure III.37 regroupe les différents spectres de transmission des films déposés de 100% SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Ni, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn et SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F. Suivant la figure ci-dessus, on remarque que tous les spectres montrent une amélioration de la transparence pour  $\lambda = 700$  nm des films de SnO<sub>2</sub> dopés par rapport au film non dopé autour de 85%, 81%, 82% et 77% pour les films de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Ni, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.% Zn, SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F et 100% SnO<sub>2</sub> respectivement, avec une grande valeur de T% obtenu pour le film dopé Ni. De plus, suivant les résultats précédents concernant les valeurs du gap optique on a trouvé qu'il y'a un élargissement de la bande interdite toujours pour les films dopés par rapport au SnO<sub>2</sub> pur. Donc on peut conclure, que l'ajoute de 5.6 at.%Ni au SnO<sub>2</sub> est responsable de l'amélioration

de la transmission et également du gap optique ( $E_g = 3.88$  eV). Ceci entraîne une caractéristique optique importante pour l'utilisation comme électrode transparent dans les cellules solaires en couche mince.

### III.5.2 Propriétés électriques des films de SnO<sub>2</sub> dopé (5.6 at.%Ni, 5.6 at.%Zn et 20.7 at.%F)

Pour les résultats électriques à partir de quatre points ou de l'effet Hall, une faible résistivité électrique ( $\rho$ ) a été obtenue pour le film de SnO<sub>2</sub> dopé 20.7 at.% en fluor, compétitive à celles trouvées dans la littérature [122, 125-130]. Alors que les dopages en nickel optimisé à 5.6 at.%Ni et en zinc optimisé en 5.6 at.%Zn sont donnés des résultats électriques moins efficaces pour l'objectif ciblé dans cette étude, comme le résume le tableau suivant:

Echantillon	$\rho$ , ( $\Omega.cm$ )
SnO <sub>2</sub> non dopé	3.721
SnO <sub>2</sub> :5.6 at.% Ni	8.556
SnO <sub>2</sub> :5.6 at.% Zn	$4.400 \times 10^{-2}$
SnO <sub>2</sub> :20.7 at.% F	$2.245 \times 10^{-4}$

**Tableau III.7 :** Résultats obtenus de la résistivité électrique pour les films de SnO<sub>2</sub> non dopé, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.% Ni, SnO<sub>2</sub>:5.6 at.% Zn et SnO<sub>2</sub>:20.7 at.% F.

Cette différence dans les valeurs de la résistivité électrique de ces films à cause de différents types de dopages et les conditions de dépôt, comme il a été indiqué dans le chapitre précédent. De plus, cette différence de  $\rho$  est due probablement au nombre des électrons injectés dans la bande de conduction dans le matériau suite au dopage. Ces électrons sont injectés dans la bande de conduction ceci est dû aux faibles énergies d'ionisations des donneurs créés suite aux dopages ou à l'effet des dopages. Il est très commode de dire que ces électrons existant dans la bande de conduction peuvent obtenir leur origine directement à partir des donneurs comme c'était le cas du dopage en fluor et à partir des lacunes d'oxygène jouant le rôle de donneur. Par contre pour le dopage au nickel, l'augmentation de la résistivité électrique est due aux déficits en liaisons autour de l'atome de nickel substituant l'étain dans le réseau de SnO<sub>2</sub>. D'après ce résultat le dopage en nickel, zinc et fluor de nos films, la caractéristique électrique obtenue du film de SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F est suffisante pour être utilisée en tant qu'électrode conductrice pour les cellules solaires en couche mince.

## **CHAPITRE IV**

### **IV. MODELISATION ET SIMULATION MATLAB**

### IV.1 introduction

Les propriétés optique des films SnO<sub>2</sub> élaborés ,dopés et non dopés , ont été investigués dans le chapitre précédent . Les mesures de la transmittance ont été faites pour tout les échantillons. Dans ce chapitre l'objectif est de simuler le phénomène de transmittance d'une couche transparente supposée dopée. Nous allons focaliser sur l'aspect simulation de la transmittance en donnant une approche du dopage ,aussi, nous allons voir le détail de la conception du model avant de donner les résultats de la simulation faite avec un programme matlab . Ce model prend en compte la méthode physique de dépôt utilisée , la spray pyrolyse , mais aussi nous allons voir le détail de l'approche qui a permis l'introduction des dopants . Cette méthode reste une approche , elle n'est pas exacte , car comme nous allons voir , la complexité du phénomène physique impose des approximations et des hypothèses simplificatrices qui permettent la conception de l'algorithme de simulation .

### IV.2 Conception du model mathématique

Pour ce travail nous avons conçu notre propre programme MatLab de simulation. Nous avons essayé de donner une approche numérique matriciel au problème de la couche mince SnO<sub>2</sub> dopées. Vu que le problème posé est de nature électromagnétique Nous avons utilisé les équations de Maxwel , c'est le model mathématique le plus adapté à cette étude , car la transmittance concerne les photons de différents longueurs d'onde. La couche non dopée et les dopants sont introduit comme des matériaux donc par leurs propriétés de permittivité et perméabilité électrique ou avec leurs indices de réfraction , ces paramètres définissent les matériaux dans les équations de Maxwell données sous leurs forme générale [134]:

$$\nabla.(\varepsilon\mathbf{E})= 0 \quad (\text{IV. 1})$$

$$\nabla.(\mu\mathbf{H}) = 0 \quad (\text{IV.2})$$

$$\nabla\times\mathbf{E} = - \mathbf{J}\omega\mu\mathbf{H} \quad (\text{IV.3})$$

$$\nabla\times\mathbf{H} = \mathbf{J}+j\omega\varepsilon\mathbf{E} \quad (\text{IV. 4})$$

dans la suite du travail nous étions obligé de transformer ces équations pour avoir une forme plus adapté à notre problématique .

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = \mu_{xx} H_x \quad (\text{IV.5}) \quad D_y^e e_z - D_z^e e_y = \mu_{xx} h_x \quad (\text{IV.11})$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = \mu_{yy} H_y \quad (\text{IV.6}) \quad D_z^e e_x - D_x^e e_z = \mu_{yy} h_y \quad (\text{IV.12})$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = \mu_{zz} H_z \quad (IV.7) \quad D_x^e e_y - D_y^e e_x = \mu_{zz} h_z \quad (IV.13)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = \varepsilon_{xx} E_x \quad (IV.8) \quad D_y^h h_z - D_x^h h_y = \varepsilon_{xx} e_x \quad (IV.14)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = \varepsilon_{yy} E_y \quad (IV.9) \quad D_z^h h_x - D_x^h h_z = \varepsilon_{yy} e_y \quad (IV.15)$$

$$\frac{\partial H}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = \varepsilon_{zz} E_z \quad (IV.10) \quad D_x^h h_y - D_y^h h_x = \varepsilon_{yy} e_z \quad (IV.16)$$

Les operateurs D: représentent les dérivées partielles par rapport à x, y et z.

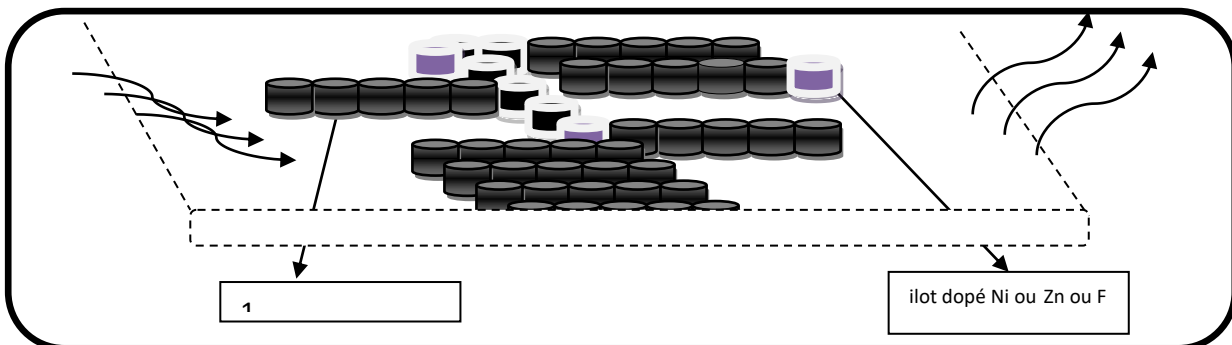
$\mu_{x,y,z}$ : représente la perméabilité du matériaux.

$\varepsilon_{x,y,z}$ : représente la permittivité du matériaux.

Bien sur , il faut respecter aussi la géométrie sur la quelle la méthode numérique va s'appliquer , qui est une surface couche mince qui va être traduite dans la simulation par un volume tridimensionnelle, et comme la méthode numérique de simulation utilisée est la FDFD en deux dimension [135] , les équations (IV.5)à (IV.10) se simplifient car :

- La couche supposée uniforme selon la direction 'z'
- La propagation de l'onde est selon le plan 'xy'.

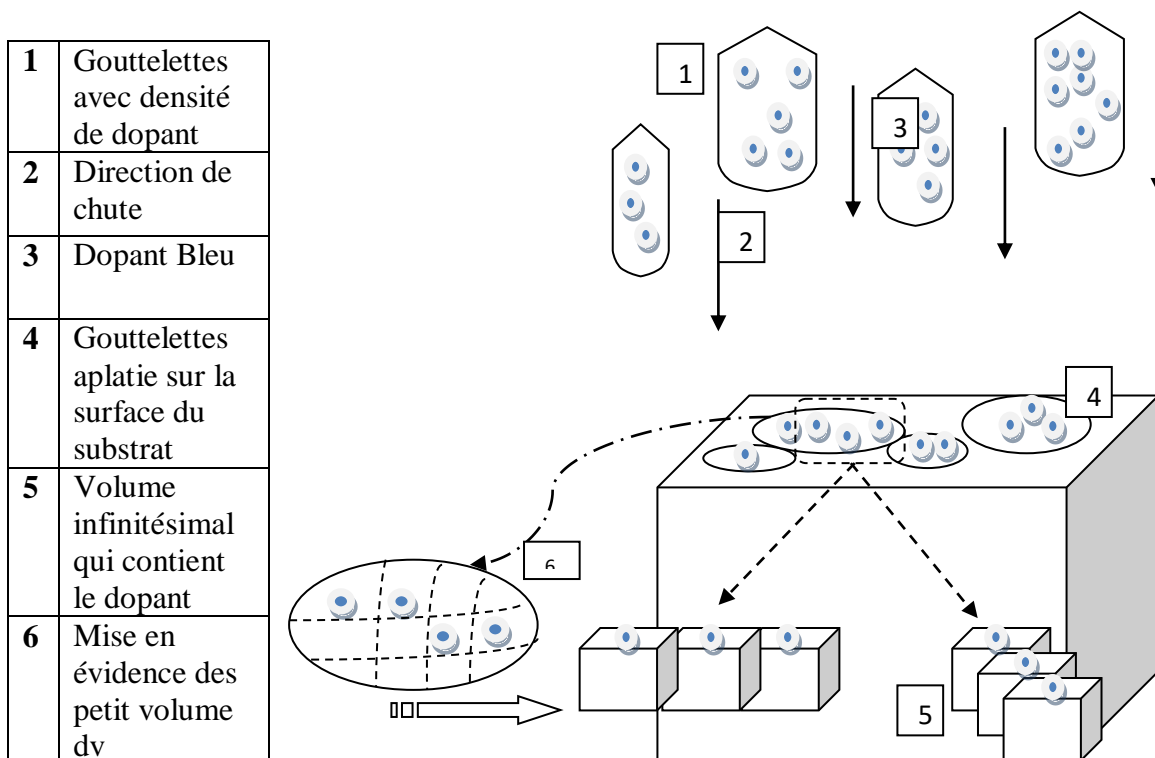
En fait c'est l'union des différents domaines ou des îlots .Après le dépôt , pendant la croissance en suite de cristallisation des îlots pure et des îlots dopés comme nous l'avons déjà vu au chapitre I vont s'unir . la figure suivante montre un aperçu probable d'une surface de simulation .



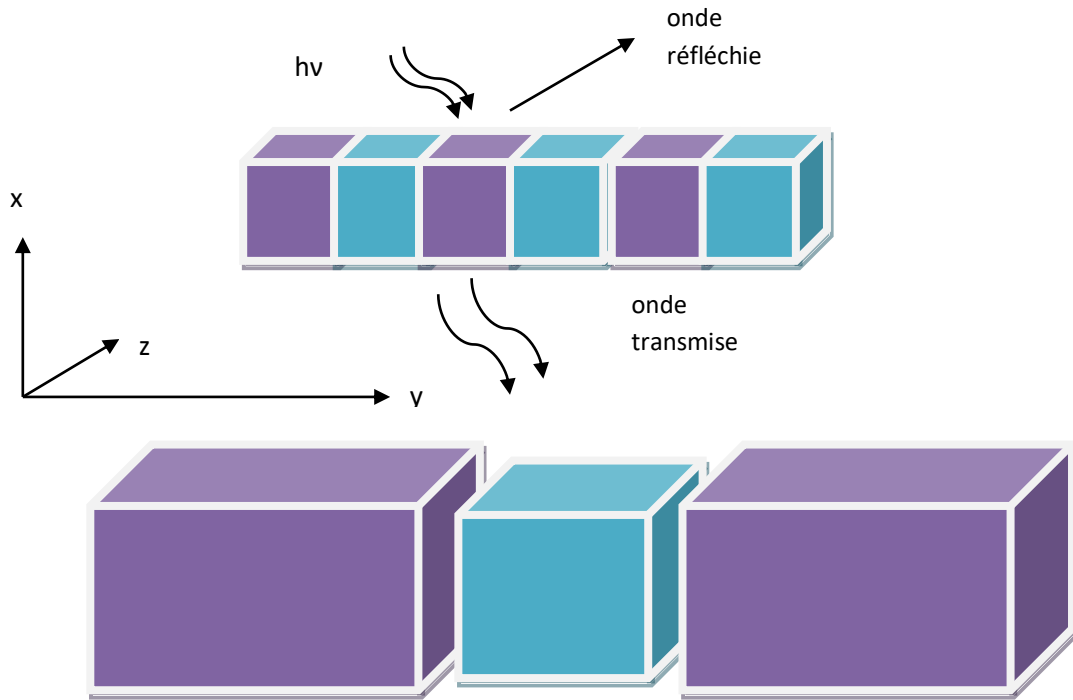
**Figure IV.1** : Schématisation de l'état probable de surface après dépôt des gouttelettes.

Le but ici n'est pas de concevoir un modèle de croissance des cristaux mais de donner un aspect sur un état probable de la surface de simulation qui va interagir avec la lumière

incidente , cette état de surface peut présenter une distribution aléatoire des ilot , peut présenter une distribution homogène ou même périodique des ilot . donc la figure au dessus n'est qu'un état probable de la surface parmi une infinité d'état. Afin de résoudre la problématique de l'état de surface ,qui est crucial est décisive sur les résultat, nous avons supposer que la surface présente un état de distribution périodique des ilots . Cette hypothèse est très pratique , elle est justifié par le fait que les dépôts fait par spray pyrolyse où initialement les mélanges étaient des solutions liquide avec une concentration constante, donc , les gouttelettes qui chutent depuis l'atomiseur portent une densité de dopant plus au moins variable parceque elles se diffèrent en taille et volume et même si on suppose que leurs volumes est très voisins les uns des autres leurs densité en dopants reste variable . La conséquence est que les gouttelettes qui chutent et tombent sur la surface du substrat forment des volume aplatie sur la surface du substrat avec une épaisseur très faible par rapport à la dimension réel de la surface du substrat ( de l'ordre de quelque centaine de nanomètre ). Cette action se répète, toute la surface va être masquée par cette couche de dépôt. Si on prend au hasard un fragment de la surface on pourra le scindé en petit volume comme le montre la figure IV.8



**Figure IV.2 :** Schématisation de l'état de surface avec apparition des ilots placée périodiquement.

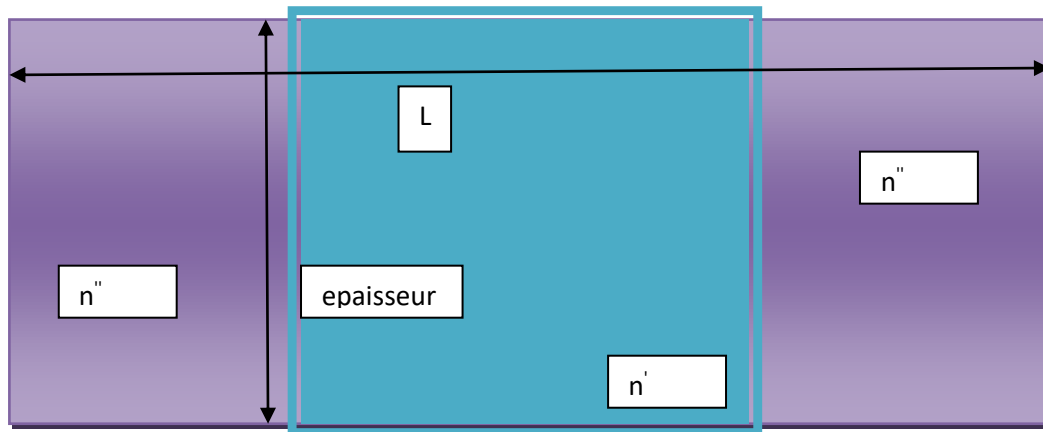


**Figure IV.3 :** Schématisation des ilots placée périodiquement

chaque petit volume ( $dv$ ) apparaît contenir une impureté ( ou plusieurs impuretés dans le cas d'un dopage plus important) chose qui affecte à son voisinage le plus proche les mêmes caractéristiques optique que l'impureté introduite , en d'autre terme le même indice de réfraction ( $n$ ) et c'est la raison pour laquelle nous avons choisis des éléments de volume de couleurs différentes . les volumes en couleur turquoise veulent dire que cet élément de volume contient une impureté ( ou plusieurs ) est que le volume proche partage le même indice de réfraction de l'impureté. cette caractéristique optique s'étale jusqu'à ce que les distances ne voisines plus le dopant , dans ce cas, la couleur change pour indiquer la nouvelle zone ou il n'y a pas de dopant , cette dernière zone ne partage pas les mêmes caractéristique optique que le zone qui contient des impure , c'est la zone colorée avec le move.

Si on rassemble tout les éléments de volume , on obtient à la fin une structure périodique , périodicité de distribution des zones et donc des ilots . Suite au développement de cette hypothèse nous allons présenter l'état de surface comme le montre la figure IV.9 si dessous. C'est cette structure, qui, représente une surface peu profonde, qui fera l'objet de simulation.

Il faut garder à l'esprit que la figure IV.10 ci-dessous présente les îlots comme des volumes séparés et espacés. Ceci est fait uniquement dans le cadre de schématisation. Pendant la simulation les domaines se rejoignent et les espacements entre îlots seront supprimés

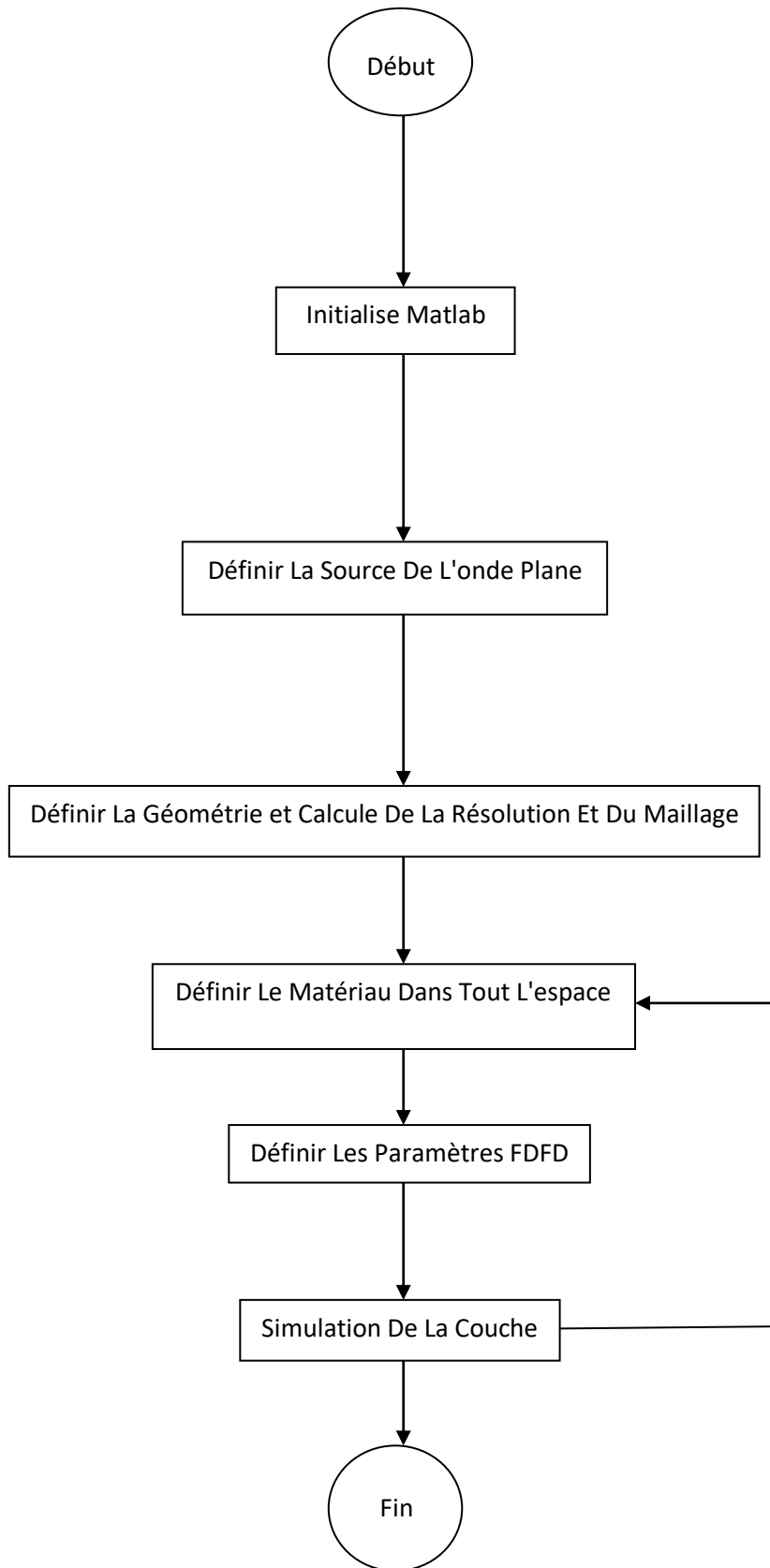


**Figure IV.4:** Schématisation des régions de différents indices de réfraction  $n'$  et  $n''$  espace entre îlot avec impuretés et pure est considéré nulle. La figure représente la cellule élémentaire de simulation.

La profondeur ou l'épaisseur est justifiée dans la simulation car les gouttelettes qui se déposent les unes sur les autres forment à leurs tour un volume et nous considérons que la surface et le volume de la couche déposée procèdes. Hypothèse est justifiée par le fait que l'épaisseur de la couche est de quelques centaines de nanomètres, en plus, la quantité de dopant est faibles. La simulation numérique est faite par la méthode des différences finis.

Le domaine de simulation est constitué de cinq zones distinctes que nous appellerons zone 1,2,3,4 et 5 la zone 1 est l'air, la zone 2 et 4 est la zone pure sans impuretés, la zone 3 est la zone avec impuretés et finalement la zone 5 est l'air. la source lumineuse est considéré une onde plane en mode E de longueurs d'onde allant de 400 à 800 nanomètre, cela représente le spectre visible.

pour la simulation numérique, Matlab procède par parcourir les étapes décrites dans cet algorithme



**figure IV.5:** Algorithme de simulation dans ce travail

### IV.3 Représentation de la structure à simulée en deux dimension

la structure présente plusieurs zones du point de vu simulation

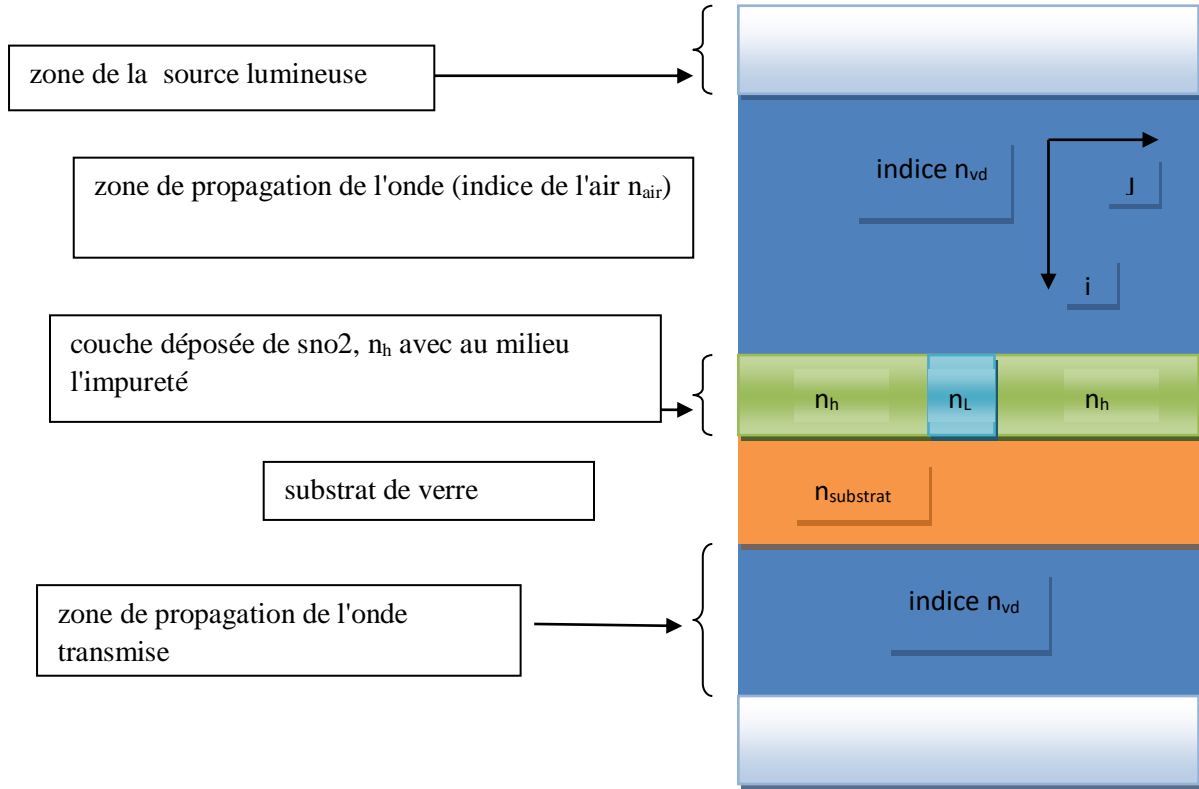


Figure IV.6 : Schéma de la zone de simulation en FDFD.

### IV.4 discrétisation des équations de Maxwell suivant le schéma de YEE

La technique utilisé pour la discrétisation est le schéma de YEE [136], pour cette technique l'ensemble de l'espace est représenté par des cellules repérées par trois indices spatiaux  $i, j$  et  $k$ . Dans cette simulation l'indice  $k$  n'est pas pris en compte car l'onde se propage dans le plan perpendiculaire à la direction de l variation de l'indice  $k$ . le développements des équations obtenues précédemment avec le schéma de Yee donne:

$$\frac{E_{z|i,j} - E_{z|i,j}}{\Delta y} = \mu_{xx|i,j} H_{x|i,j} \quad (\text{IV.17})$$

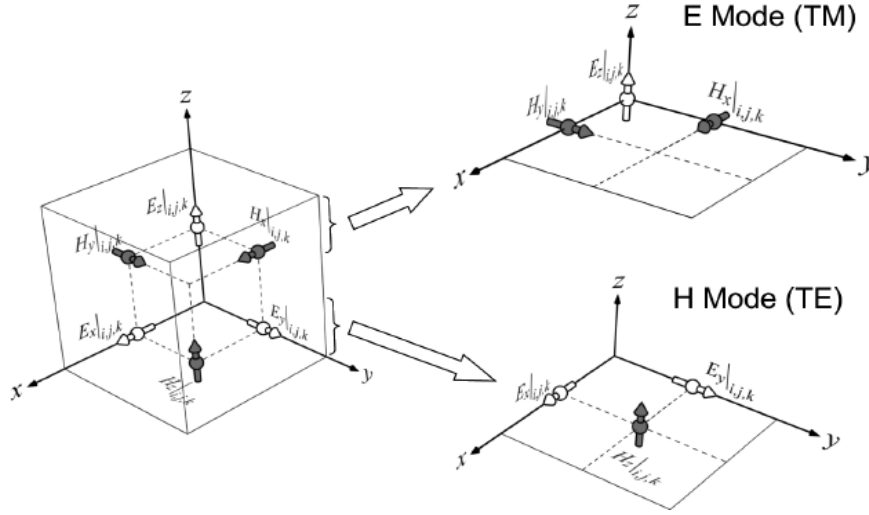
$$\frac{E_{z|i+1,j} - E_{z|i,j}}{\Delta x} = \mu_{yy|i,j} H_{y|i,j} \quad (\text{IV.18})$$

$$\frac{E_{y|i+1,j} - E_{y|i,j}}{\Delta x} - \frac{E_{x|i,j+1} - E_{x|i,j}}{\Delta y} = \mu_{zz|i,j} H_{z|i,j} \quad (\text{IV.19})$$

$$\frac{H_{z|i,j} - H_{z|i,j-1}}{\Delta y} = \varepsilon_{xx|i,j} E_{x|i,j} \quad (\text{IV.20})$$

$$\frac{H_z|i,j - H_z|i-1,j}{-\Delta x} = \varepsilon_{yy|i,j} E_y|i,j \quad (IV.21)$$

$$\frac{H_y|i,j - E_y|i-1,j}{\Delta x} - \frac{H_x|i,j - H_x|i,j-1}{\Delta y} = \varepsilon_{zz|i,j} E_z|i,j \quad (IV.22)$$



**Figure IV.7:** représentation schématique d'une seule cellule de la structure par le schéma de Yee.

#### IV.5 Les conditions aux limites

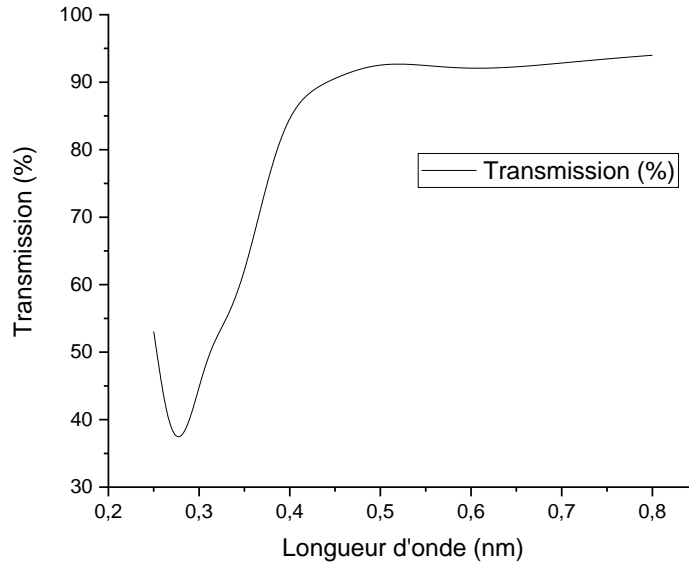
La discrétisation précédente va permettre la construction des matrices dérivées en mode TE ou TM, Les équations de Maxwell (TE et TM) imposent 4 types de matrices dérivées à construire. Le contenu des Matrices dérivées dépend du type des conditions aux limites imposées, dans notre cas deux types de conditions aux limites sont utilisées: condition Périodiques car la structure a été supposée périodique et la condition de Dirichlet. si on prend l'exemple d'une seule équation et on supposant que  $N_x$  représente le nombre des colonnes, cela donne:

$$= \frac{E_z|i+1,j - E_z|i,j}{\Delta x} \quad \text{si } i < N_x \quad (IV.23)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} = \frac{E_z|1,j - E_z|i,j}{\Delta x} \quad \text{si } i = N_x \quad (IV.24)$$

Comme on peut le voir le terme  $E(i=Nx+1)$  est remplacé par  $E(i=1)$  à cause de la périodicité.

#### IV.6 résultat de simulation de la transmittance



**FigureIV.8** :simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde

la transmittance dans ce cas est la fraction de l'énergie de l'onde incidente qui est transmise à travers l'interface. Le programme de simulation gère le calcul de la transmittance en se basant sur des itérations. Comme nous l'avons illustré sur la figure, nous avons affecté à chaque zone la caractéristique optique qui lui convient. Par exemple l'indice  $n_{\text{air}}$  pour la zone Air, l'indice  $n_l$  pour la zone de faible indice et l'indice  $n_H$  pour la zone d'indice plus élevé. Dans le programme de simulation nous avons choisi un indice faible et élevé pour définir une zone dopée et une autre moins dopée. L'utilisation de l'indice de réfraction est primordiale et pour notre simulation et nous avons adopté une approche pseudo empirique pour déterminer ses valeurs en fonction de la longueur d'onde [137, 138]. Le choix des valeurs de l'indice de réfraction était très difficile, surtout que ses valeurs changent en fonction de la variation de la longueur d'onde et de manière générale il est défini par la relation:

$$n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (\text{IV.25})$$

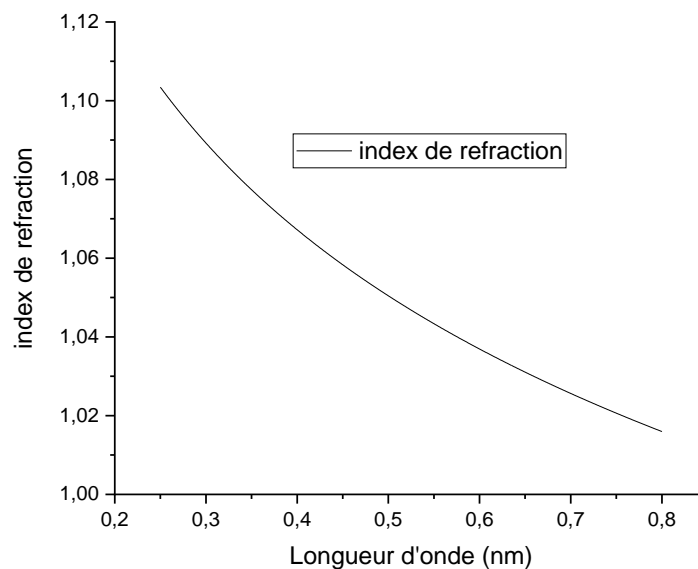
la même équation se traduit après développement par:

$$n = n_0 - jk \quad (\text{IV.26})$$

ou :  $n_0$  représente la partie réel , qui est l'indice de réfraction ordinaire, et  $k$  , représente la partie imaginaire qui est l'atténuation.

Dans le programme de simulation , les zones que nous avons supposées dopées et non dopées nous leurs avons affectées des formes de variation de l'indice de réfraction ordinaire une fonction de la longueur d'onde, ce choix est justifié en se référant à la référence[137]

```
nL(nlam)=((LAMBDA(nlam))^-0.071001);
nH(nlam)=(LAMBDA(nlam))^-0.071003;
```



**Figure IV.9** :simulation de variation de l'indice de réfraction en fonction de la variation de la longueur d'onde.

Dans le vide , le milieu est complètement transparent ,Le comportement de la partie réel de la constante diélectrique est similaire à la variation de l'indice de réfraction parceque les valeurs du coefficient d'extinction comparées avec l'index de réfraction sont très faible [137,139].

#### IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons conçu un programme matlab qui simule le phénomène de transmittance d'une couche transparente . Avant de concevoir le programme , un travail de conception d'hypothèses simplificatrices a été fait sur la façon de dépôts des espèces

chimiques sur la surface . l'hypothèse de la périodicité des placements des espèces déposées nous à facilité la conception du model mathématique et ainsi appliquer les équations de maxwell sur une structure périodique. Le programme nous à permis de faire une simulation de la transmittance comme présentée sur la figure IV.8

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) non dopé et dopés Nickel (Ni), Zinc (Zn) et Fluor (F) déposés par la méthode de spray pyrolyse afin d'étudier l'effet de la concentration du dopant sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de  $\text{SnO}_2$  dans le but d'améliorer ses propriétés pour l'utiliser comme électrode transparent conducteur dans les cellules solaires en couche mince. Pour cela, nous avons fixé les paramètres de dépôt tels que : la température de substrat égale à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , la molarité à  $0.1\text{ mol/l}$ , la distance substrat-atomiseur (Nozzel) à  $17\text{ cm}$  et un temps de dépôt =  $10\text{ min}$ .

A partir des résultats obtenus en fonction de différents types et des concentrations des dopants pour plusieurs méthodes caractérisation menées dans ce travail (DRX, MEB, l'angle de contact, UV-Visible et les méthodes de quatre points/ou effet Hall) et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

✚ Le dopage en nickel a conduit à :

Les films préparés sont polycristallins avec une orientation préférentielle suivant le plan (110) et (200) qui correspond à la direction de la structure tétragonale de  $\text{SnO}_2$ . Les valeurs de la taille des cristallites, le long de l'orientation préférée, se situent dans la plage de  $10\text{ à }18\text{ nm}$ . La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la surface du film de  $\text{SnO}_2$  dopé à  $15.3\text{ at.\%Ni}$  est relativement homogène, tandis que le film dopé à  $5.6\text{ at.\%Ni}$  est très poreux. Les angles de contact mesurés sont inférieurs à  $90^\circ$  pour tous les échantillons préparés confirmant le caractère hydrophile. La meilleure transmission de  $85\%$ , la bande interdite optique la plus étroite et la résistivité la plus élevée ont été obtenues pour un dopage Ni de  $5.6\text{ at.\%}$ . La faible résistivité et la faible transmittance ont été observées pour le film avec un dopage de  $15.3\text{ at.\%}$ . Ces propriétés suggèrent que pour une concentration de  $15.3\text{ at.\%}$ , le matériau peut être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques à faible coût.

✚ Le dopage en zinc a conduit à :

L'étude structurale montre une orientation préférentielle selon le plan (110) pour tous les films réalisés. Les micrographies MEB ont clairement montré l'influence du dopant sur la microstructure des films de  $\text{SnO}_2$  dopés Zn. Pour l'angle de contact, le film produit avec  $5.6\text{ at.\%Zn}$  montre la valeur élevée ( $\theta = 88.09^\circ$ ) par rapport aux autres films qui démontre la

caractère l'hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ). Les spectres de transmission optique montrent des valeurs de transmission relativement élevées dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 800 nm, avec une valeur élevée de 87% pour le film dopé à 5.6 at.%Zn. L'énergie directe de la bande interdite augmente par rapport au film non dopé pour le 5.6 at.%Zn de 3.84 à 3.88 eV respectivement, puis elle est réduite à 3.78 eV pour une concentration de 12.1 at.%Zn. L'analyse électrique démontre qu'un dopage à 5.6 at.% de Zn améliore la conductivité (valeur de résistivité la plus basse,  $\rho = 0.044 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Selon ces résultats, le film de SnO<sub>2</sub> dopé à 5.6 at.%Zn présente une meilleure qualité cristalline avec d'excellentes propriétés optiques et électriques qui sont adéquates pour une application en tant qu'électrode transparent dans les cellules solaires en couche mince.

✚ Le dopage en fluor a conduit à :

Les résultats expérimentaux ont révélé que les matériaux déposés présentent une structure rutile tétragonale d'une nature polycristalline avec aucune phase d'impureté n'est observée. Les films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé à 13.8 at.%F montrent un caractère hydrophile avec des angles de contact  $< 90^\circ$  et les autres films élaborés montrent un caractère hydrophobe ( $CA > 90^\circ$ ) et super-hydrophobe pour la couche dopée à 20.7 at.%F. Pour le film de SnO<sub>2</sub>:20.7 at.%F, une faible résistivité électrique de  $2.245 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  avec une transmission optique élevée de 83% dans le visible ont été obtenues par rapport aux autres films élaborés. Nous avons conclu que le dopage de 20.7 at.%F est une valeur optimale pour le film FTO déposé par la technique de spray pyrolyse qui donne les meilleures propriétés structurales, morphologiques, super-hydrophobes, optiques et électriques requises comme électrode transparent conducteur dans les cellules solaires en couche mince.

La synthèse des propriétés des couches dopées a donné :

Les résultats de l'UV-Visible ont montré une amélioration de la transparence et un élargissement du gap optique pour les films de SnO<sub>2</sub> dopés par rapport au film non dopé, avec une grande valeur de 85% et  $E_g = 3.88 \text{ eV}$  pour le film dopé en 5.6 at.%Ni. Ceci entraîne une caractéristique optique importante pour l'utilisation comme électrode transparent dans les cellules solaires en couche mince.

Les résultats électriques ont montré, une très faible résistivité électrique a été obtenue pour le dopage en 20.7 at.%F de l'ordre  $2.245 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , avec une résistivité acceptable égale à  $4.400 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  pour le film de SnO<sub>2</sub>:5.6 at.%Zn mais moins efficaces pour l'objectif ciblé dans cette étude.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour les films de  $\text{SnO}_2:5.6 \text{ at.}\% \text{Ni}$  ou de  $\text{SnO}_2:20.7 \text{ at.}\% \text{F}$ , qui peut être utilisés pour fabriquer des films minces comme des électrodes transparents conducteurs dans les cellules solaires en couche mince.

Dans ce travail nous avons aussi contribué à la simulation de la transmittance en utilisant le logiciel Matlab. Un programme Matlab a été conçu en se basant sur la méthode FDFD pour simuler la réponse optique d'une couche semi-conductrice. Une simplification de l'état structurelle de la couche a été nécessaires pour permettre la discrétisation des équations de Maxwell dans la structure avec les conditions au limites nécessaires. L'approche est initiale et un travail d'optimisation reste notre perspective

## **REFERENCES**

- [1] D.Meena, V.Verma, “Investigation the effect of Zn doping on structural and optical properties of SnO<sub>2</sub>”, *Materials Today: Proceedings*, Volume 51, Part 1, 2022, pp. 554-560.
- [2] G. Kiruthiga, K.S. Rajni, N. Geethanjali, T. Raguram, E. Nandhakumar, N.Senthilkumar, “SnO<sub>2</sub>: Investigation of optical, structural, and electrical properties of transparent conductive oxide thin films prepared by nebulized spray pyrolysis for photovoltaic applications”, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 145, 2022, p.109968.
- [3] R.Selvi, M.Nallaiyan, S.Nisha, S.Sagadevan, F.Mohammad, K.Sadaiyandi, K.Pradeev Raj, L.Ashokkumar, M.Bavani, L.atha, J.Anit, “Comparative studies on structural, optical, and biological properties of SnO<sub>2</sub> and Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystals”, *Mater. Res. Express*, volume 6, 2019, p.125099.
- [4] A.Pramothkumar, E.Vivek, A.Meena, “A comparative analysis on electrical and nonlinear optical properties of pure and Co–Ni co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles”. *Optical Materials*, Volume 130, 2022, p.112546.
- [5] N.Chung, H.Dang, T.Nguyen, “ Effects of Zn and Zn–N doping on optical, electrical, and structural properties of p-type SnO<sub>2</sub> film ”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Volume 418, 2021, p.113436.
- [6] B.L. Zhu, H. Peng, Y. Tao, J. Wu, X.W. Shi, “ Highly transparent conductive F-doped SnO<sub>2</sub> films prepared on polymer substrate by radio frequency reactive magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, Volume 756, 2022, p.139360.
- [7] M. Boomashri, P. Perumal, A.Khan, A.ElToni, Anees A Ansari, P.Murahari, K. Kumar, “Zinc influence on nanostructured tin oxide (SnO<sub>2</sub>) films as ammonia sensor at room temperature”, *Surfaces and Interfaces*, Volume 25, 2021, p.101195.
- [8] D.Khan, A.Rehman, Z.Muhammad, A.Khan, M.Ali, “Improving the optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through Ni doping by sol-gel technique”, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, Volume 4, 2021, p.100079.
- [9] N.Purushotham, “Solvent effect on the optoelectronic properties of fluorine doped SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray-pyrolysis ”, *Surfaces and Interfaces*, volume 33, 2022, p. 102174
- [10] A .Doyan, L.Muliyadi, S.Hakim, “The thickness effect to optical properties of SnO<sub>2</sub> thin film with doping Fluorine”, *Journal of Physics: Conference series*, Volume 1572, 2020, p. 012085.
- [11] G.Dalapati, H.Sharma, f.Guchhait, “ Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review” *J. Mater. Chem. A*, Volume 9, 2021, p.16621
- [12] L.Jianqiao, H.Li, “ Enhanced Vis-NIR light absorption and thickness effect of Mo-modified SnO<sub>2</sub> thin films: A first principle calculation study”, *Results in Physics*,

- volume 23,2021,p. 103997.
- [13] D.Purkayastha,M.Ghanashyam ,“Dopant controlled photoinduced hydrophilicity and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> thin films”, Applied Surface Science, Volume 447, 2018, pp. 724-731.
- [14] Z.Xiaojie,X.Tang,“ Humidity-Tolerant Chemiresistive Gas Sensors Based on Hydrophobic CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Heterostructure Films”, ACS Applied Materials & Interfaces, volume 2, 2022,pp.625-635.
- [15] Z.Qinghong, Z.Yiling, H.Jin, “ High Performance UV-B Photodetector Based on Highly (200)-Oriented SnO<sub>2</sub> Film With a Hydrophobic PTFE Passivation Layer”, IEEE Sensors Journal, , volume 21, 2021,pp. 9825-9832.
- [16] H. Hosono, D.C. Paine, “Handbook of Transparent Conductors” , Springer , New York Heidelberg Dordrecht London , 2010.
- [17] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, “Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances”, Advanced Materials,volume 24 , 2012 , 2945-2986.
- [18] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Bouarissa, M. Kalfallah, A. Herbadji, “Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films”, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 97, 2022, pp. 14.
- [19] K. Badeker, “Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds”, Ann. Phys. ,volume 22, 1907 , P.749
- [20] O.Darenfed, “ Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ”, thèse de doctorat , Université Mentouri De Constantine 1 Faculté Des Sciences Exactes Département De Physique.
- [21] M.Marquardt, N.Ashmore , D.Cann, “ Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure ” , Thin Solid Films, volume 496 , 2006, p. 146-156.
- [22] F.J. Arlinghaus, “Energy bands in stannic oxide (SnO<sub>2</sub>)”, Journal of Physics and Chemistry of Solids,volume 35 ,1974,pp. 931-935.
- [23] M.A. Mäki-Jaskari, T.T. Rantala, “Band structure and optical parameters of the SnO<sub>2</sub> (110) surface ” , Physical Review B, volume 64,2001,p. 075407.
- [24] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, “ Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films ” , Journal of Applied Physics,volume 83 1998, pp. 1049-1057.
- [25] J. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin,R. Stuck, “ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(Sn) and SnO<sub>2</sub>:(F) films - Application to solar energy conversion part II - Electrical and optical properties” , Materials Research Bulletin,volume 14, 1979, p.163-175.

- [26] B. Stjerna, E. Olsson, C. G. Granqvist, “Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo.”, *Journal of Applied Physics*, volume 76, 1994, pp. 3797-3817.
- [27] A. Schleife, J.B. Varley, F. Fuchs, C. Rödl, F. Bechstedt, P. Rinke, A. Janotti, C.G. Van de Walle, “Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties”, *Physical Review B*, volume 83, 2011, p. 035116.
- [28] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, “Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals”, *Journal of Applied Physics*, volume 42, 1971, pp. 2911-2918.
- [29] J.E. Dominguez, L. Fu, X. Pan, “Effect of crystal defects on the electrical properties in epitaxial tin dioxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, volume 81, 2002, pp. 5168-5170.
- [30] H. Smith, A. Turner, “Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser”, *Appl. Optics*, Volume 4, 1965, pp. 147-157.
- [31] Y. Tu, X. Tan, “Multilayer conformal structural perovskite solar cells design for light trapping enhancement”, *Optik*, Volume 279, 2022, p. 170783.
- [32] C. Agashe, S. Major, “Effect of heavy doping in SnO<sub>2</sub> Films”, *Journal of Materials Science*, volume 31, pp. 2965-2967.
- [33] J. Vidhya, R. Vijayakumar, “Electro-optical properties of spray deposited fluorine doped tin oxide thin films for solar cell applications”, *AIP Conference Proceedings*, volume 2270, 2020, p. 110013.
- [34] M. Khalfallah, N. Guermat, W. Daranfed, N. Bouarissa, H. Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis”, *Phys. Scr.*, volume 95, 2020, p. 095805.
- [35] W. Daranfed, N. Guermat, K. Mirouh, “Comparative studies of undoped/Ni-doped/Zn-doped/F-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting oxide thin films”, *3<sup>rd</sup> International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICEANS'22)*, 20-23 July 2022, Konya, Turkey, ISBN: 978-625-00-0830-0.
- [36] W. Daranfed, K. Mirouh, N. Guermat, M. Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18)*, 17-18 December 2018, El Oued – Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5, pp. 01-04. doi:10.1109/CCEE.2018.8634557.
- [37] M. Thirumoorthi, J. Prakash, “Effect of F doping on physical properties of (211) oriented SnO<sub>2</sub> thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique”, *Superlattices Microstruct.*, Volume 89, 2016, pp. 378-389.

- [38] H.Carchano, F.Lalande, R.Loussier, “Dépôt de couches minces d'AsGa polycrystallin par pulvérisation cathodique r.f.”, *Thin Solid Films*, Volume 135, 1986 ,pp. 107-113.
- [39] P. Zong, Y. Chen, K.Liu, J. Bi, M.Ren, S.Wang, F. Kong, “Construction of a unique two-photon fluorescent probe and the application for endogenous CO detection”, *Volume 240*, 2022, p. 123194.
- [40] N.Chung, H.Dang, T.Nguyen, T.Le, “Effects of Zn and Zn–N doping on optical, electrical, and structural properties of p-type SnO<sub>2</sub> films”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 418, ,2021, p.113436.
- [41] I.Tamizhmani, R.Sakthivel, R.Ramraj, “Impact of Ni doping on the structural, morphological, electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films by spray pyrolysis technique”, *Appl.Phys.A* 127, 923 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05091-7>.
- [42] C. Park, J.Kim, A. Mirzaei, S.S. Kim, “Pt nanoparticle decoration on femtosecond laser-irradiated SnO<sub>2</sub> nanowires for enhancing C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> gas sensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 379, 2023, p.133279.
- [43] S.Khatami , “Modeling and Spray Pyrolysis Processing of Mixed Metal Oxide Nano-Composite Gas Sensor Films”, *PHD Thesis* , University of Central Florida Orlando, 2014.
- [44] H. Meixner, U. Lampe, “Metal oxide sensors”, *Sensors and Actuators*, 1996, volume 33 , P.198-202.
- [45] A. Farsi, M. A. Rosen, “PEM fuel cell-assisted lithium ion battery electric vehicle integrated with an air-based thermal management system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, ISSN 0360-3199 , <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.153> .
- [46] Z.Liu, X. Guo, N. Meng, Z. Yu, H. Yang, “ Study of thermal runaway and the combustion behavior of lithium-ion batteries overcharged with high current rates”, *Thermochimica Acta*, Volume 715, 2022, p.179276.
- [47] Z. Mahmoudiamirabad, H. Eshghi, “Achievements of high figure of merit and infra-red reflectivity in SnO<sub>2</sub>:F thin films using spray pyrolysis technique” , *Superlattices and Microstructures* , Volume 152, 2021, p.106855.
- [48] X.Zhou, “ Pulsed laser deposition preparation and laser-induced voltage signals of TiO<sub>2</sub> thin films” , *Thin Solid Films* , Volume 756, 2022, pp.139375.
- [49] J.P. Goud, A. Kumar, M. S. Alkathy, K. Sandeep, A. Raman, B. Sahoo, J. Ryu, K.C. James Raju, “ Thickness dependence of microwave dielectric tunability in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited by pulsed laser deposition” , *Ceramics International*, 2022, ,ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.095>.

- [50] I. Jiménez, A. Cirera, J. Folch, A. Cornet, J.R. Morante, “ Innovative method of pulverisation coating of prestabilized nanopowders for massproduction of gas sensors ”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 78, 2001, pp. 78-82.
- [51] B.K. Mondal, M.F. Rahman, J. Hossain, “ Unraveling the nonlinear optical behaviors of indium selenide thin films prepared by spin coating method” , *Results in Physics*, Volume 39, 2022, p.105701
- [52] L. Azaroff, “ Elements of X-Ray Crystallography” , McGraw-Hill, (1968), New York.
- [53] B. E. Warren , “X-Ray Diffraction” , Addison-Wesley, 1969, pp. 275-312.
- [54] H. Bishop , “Some electron backscattering measurements for solid targets” , *Proceeding 4th international conferences on x-ray optics and microanalysis*. Hermann, Paris, 1950, p.153-155
- [55] K. Heinrich , “Electron probe microanalysis by specimen current measurement” , *Proceeding 4th international conferences on x-ray optics and microanalysis*, Hermann, Paris, 1966, p 159
- [56] R. Reichelt , “scanning electron microscopy” , *Science of microscopy*. Springer, New York, NY. 2007
- [57] J.I. Goldstein, “ Electron Beam Specimen Interaction” , Plenum Press, New York, 1975
- [58] A. Boyde, “ A stereo-plotting device for SEM micrographs and a real time 3-D system for the SEM. In: Johari O (ed) SEM/1974. IIT Research Institute (1974a), Chicago, p 93.
- [59] D. Newbury, “Imaging deep holes in structures with gaseous secondary electron detection in the environmental scanning electron microscope” , New York, 1980
- [60] H. Mathieu , H. Fanet , “Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques” , 6e édition Dunod, Paris, 2009 , ISBN 978-2-10-054134-8.
- [61] N. Guermat, “Elaboration de couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma ”, Thèse de Doctorat , Université de Constantine, 2011.
- [62] L. Sang, G. Xu, Z. Chen, X. Wang, H. Cui, G. Zhang, Y. Dou, “Synthesis and characterization of Au-loaded SnO<sub>2</sub> mesoporous spheres by spray drying and their gas sensing property” , *Mater. Sci. Semicond. Process.* 105, 2020, p. 104710.
- [63] P. Pascariu, A. Airinei, M. Grigoras, N. Fifere, L. Sacarescu, N. Lupu, L. Stoleriu, “Structural, optical and magnetic properties of Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles” , J.

- Alloys Compd. 668, 2016, pp. 65–72.
- [64] J. Hu, T. Wang, Y. Wang, D. Huang, G. He, Y. Han, N. Hu, Y. Su, Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Yang, “Enhanced formaldehyde detection based on Ni doping of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by one-step synthesis”, *Sens. Actu. B: Chem.*, volume 263, 2018, pp. 120–8.
- [65] Z. Li, J. Yi, “Enhanced ethanol sensing of Ni-doped SnO<sub>2</sub> hollow spheres synthesized by a one-pot hydrothermal method”, *Sens. Actu. B: Chem.*, volume 243, 2017, pp. 96–103.
- [66] A. Azam, A.S. Ahmed, M.S. Ansari, M. Shafeeq, M.A.H. Naqvi, “Study of electrical properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> ceramic nanoparticles”, *J. Alloys Compd.* volume 506, 2010, pp. 237–42.
- [67] Z.J. Wang, Z.Y. Li, J.H. Sun, H.N. Zhang, W. Wang, W. Zheng, “Improved hydrogen monitoring properties based on p-NiO/n-SnO<sub>2</sub> heterojunction composite nanofibers”, *J. Phys. Chem. C*, volume 114, 2010, pp. 6100–5.
- [68] N. Guermat, W. Daranfed, I. Bouchama, N. Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *J. Mol. Struct.*, volume 1225, 2021, pp. 129134.
- [69] N. Guermat, W. Daranfed, K. Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux.*, volume 44, 2020, pp. 347 – 352.
- [70] W. Daranfed, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *J. Nano- Electron. Phys.*, volume 11, 2019, pp. 06001.
- [71] G.B. Williamson, R.C. Smallman, “Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the x-ray Debye–Scherrer spectrum”, *Philos. Mag. A* 1, 1956, pp. 34–46.
- [72] W. Daranfed, N. Guermat, K. Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux.* 44, 2020, pp. 121–6
- [73] F.H. Aragon, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, S.L.M. Brito, D. Gouvea, R.H.R. Castro, “Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *J. Non-Cryst. Solids* 356, 2010, pp. 2960–4
- [74] Z. Lin, N. Li, Z. Chen, P. Fu, “The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO<sub>2</sub>”, *Sens. Actu. B: Chem.* 239, 2017, pp. 501–10.

- [75] M. Tiemann, “Porous metal oxides as gas sensors”, *J. Chem. Eur.* 13, 2007, pp. 8376–88.
- [76] K. Tadanaga, T. Fujii, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago, “Micropatterning of SnO<sub>2</sub> thin films using hydrophobic–hydrophilic patterned surface”, *Ceram. Int.* 30, 2004, pp. 1815–7.
- [77] R. Djamil, K. Aicha, K. Salma, S. Benzitouni, “Structural, morphological and optical properties of Nickel-doped SnO<sub>2</sub> nanostructure materials prepared by the sol–gel method under different heat treatments”, 978-1-5090-1207-7/16/.©2016 IEEE, pp. 169-172, 2016.
- [78] M.I. Amer, S.H. Moustafa, M. El-Hagary, “Enhanced band structure, optoelectronic and magnetic properties of spray pyrolysis Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanostructured films”, *Mater. Chem. Phys.* 248, 2020, pp. 122892.
- [79] S.R. Wang, J.D. Yang, H.X. Zhang, Y.S. Wang, X.L. Gao, L.W. Wang, Z.Y. Zhu, “One-pot synthesis of 3D hierarchical SnO<sub>2</sub> structures and their application for gas sensor”, *Sens. Actu. B: Chem.* 207, 2015, pp. 83–9.
- [80] M. Kuppan, S. Kaleemulla, N.M. Rao, N.S. Krishna, M.R. Begam, M. Shobana, “Structural and magnetic properties of Ni doped SnO<sub>2</sub>”, *Adv. Condens. Matter Phys.*, 2014, pp. 284237.
- [81] C. Gu, W. Guan, X. Liu, L. Gao, L. Wang, J.J. Shim, J. Huang, “Controlled synthesis of porous Ni-doped SnO<sub>2</sub> microstructures and their enhanced gas sensing properties”, *J. Alloys Compd.* 692, 2017, pp. 855–64.
- [82] N. Rajeswari Yogamalar, A.C. Bose, “Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide”, *Appl. Phys. A* 103, 2011, pp. 33–42.
- [83] R. Kumar, F. Singh, B. Angadi, J.W. Choi, W.K. Choi, K. Jeong, R.P. Tandon, “Single phase formation of Co-implanted ZnO thin films by swift heavy ion irradiation: optical studies”, *J. Appl. Phys.* 100, 2006, pp. 11370.
- [84] A. Sharma, M. Varshney, S. Kumar, K.D. Verma, R. Kumar, “Magnetic properties of Fe and Ni Doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Nanomater. Nanotechnol.* 1, 2011, pp. 29–33.
- [85] A.S. Ahmed, S.M. Muhamed, M.L. Singla, S. Tabassum, A.H. Naqvi, A. Azam, “Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *J. Lumin.* 131, 2011, pp. 1–6.
- [86] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, “Polycrystalline indium-doped ZnO thin films : preparation and characterization”, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10, 2008, pp. 2592.

- [87] GK. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, S. Sen, “Structural, optical and electrical studies on sol–gel deposited Zr doped ZnO films”, *Mater. Chem. Phys.*, 79, 2003, pp. 71.
- [88] Q. Qi, Z. Tong, L. Li, Z. Xuejun, Y. Qingjiang, Z. Yi, Y. Haibin, “Selective acetone sensor based on dumbbell-like ZnO with rapid response and recovery”, *Sens. Actu. B: Chem.* 134, 2008, pp. 166–70.
- [89] J. Orton, M. Powell, “The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors”, *Rep. Prog. Phys.* 43, 1980, pp. 1263.
- [90] J.Y. Seto, “The electrical properties of polycrystalline silicon films”, *J. Appl. Phys.* 46, 1975, pp. 5247–54.
- [91] M.H. Abdi, N.B. Ibrahim, “Microstructure, electrical and magnetic properties of nickel doped tin oxide film prepared by a sol—gel method followed by a nitrogen annealing process”, *Physica B* 581, 2020, pp. 411758.
- [93] N. Salah, S. Habib, A. Azam, “The influence of transition metal doping on the thermoelectric and magnetic properties of microwave synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28, 2017, pp. 435–45.
- [94] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tug luoglu, O. Pakma, “Electrical, structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis”, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 2006, pp. 209–15.
- [95] Y. Guan, D. Wang, X. Zhou, P. Sun, H. Wang, J. Ma, G. Lu, “Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> hierarchical architectures”, *Sens. Actuators, B* 191, 2014, pp. 45– 52.
- [96] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyanasundaram, R. Gobi, S. Ragupathy, “Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight irradiation”, *Appl. Surf. Sci.* 360, 2016, pp. 283–290.
- [97] X. Ma, H. Song, C. Guan, “Enhanced ethanol sensing properties of ZnO-doped porous SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres”, *Sens. Actuators, B* 188, 2013, pp. 193– 199.
- [98] W. Wang, Y. Tian, X. Li, X. Wang, H. He, Y. Xu, C. He, “Enhanced ethanol sensing properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> porous hollow microspheres”, *Appl. Surf. Sci.* 261, 2012, pp. 890– 895.
- [99] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, I. Akyuz, “The effect of Zn concentration on some physical properties of tin oxide films obtained by ultrasonic spray pyrolysis”, *Mat. Lett.* 58, 2004, pp. 3686-3693.
- [100] P. Kumar, A Singh, D. Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, “Structural and Optical Properties of Sol-gel Processed ZnCdMgO Nanostructured Films as Transparent

- Conductor’’, *Adv. Mat. Lett.* 5, 2014, pp. 587.
- [101] M.S. Bannur, A. Antony, K.I. Maddani, P. Poornesh, A. Rao, K.S. Choudhari, “Tailoring the nonlinear optical susceptibility  $\chi(3)$ , photoluminescence and optical band gap of nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films by Zn doping for photonic device applications’’, *Physica E* 103, 2018, pp. 348–353.
- [102] R.K. Mishra, P.P. Sahay, “Synthesis, characterization and alcohol sensing property of Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Ceram. Int.* 38, 2012, pp. 2295–2304.
- [103] S. Suthakaran, S. Dhanapandian, N. Krishnakumar, N. Ponpandian, “Hydrothermal synthesis of surfactant assisted Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic performance and energy storage performance’’, *J. Phys. Chem. Solids* 141, 2020, pp. 109407.
- [104] P. Chetri, A. Choudhury, “Investigation of structural and magnetic properties of nanoscale Cu doped SnO<sub>2</sub>: An experimental and density functional study’’, *J. Alloys Compd.* 627, 2015, pp. 261–267.
- [105] Z. Lin, N. Li, Z. Chen, P. Fu, “The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO<sub>2</sub>’’, *Sens. Actuators B* 239, 2017, pp. 501–510.
- [106] A. Eskandari, P. Sangpour, M.R. Vaezi, “Hydrophilic Cu<sub>2</sub>O nanostructured thin films prepared by facile spin coating method: Investigation of surface energy and roughness’’, *Mater. Chem. Phys.* 147, 2014, pp. 1204-1209.
- [107] S.S. Shinde, A.P. Korade, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Influence of tin doping onto structural, morphological, optoelectronic and impedance properties of sprayed ZnO thin films, *J. Alloys Compd.* 551, 2013, pp. 688–693.
- [108] Y. Cho, N.S. Parmar, S. Nahm, J.W. Choi, “Full range optical and electrical properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> and oxide/metal/oxide multilayer thin films deposited on flexible PET substrate’’, *J. Alloys Compd.* 694, 2017, pp. 217-222.
- [109] B. Abdallah, A.K. Jazmati, M. Kakhia, “Physical, optical and sensing properties of sprayed zinc doped tin oxide films’’, *Optik* 158, 2018, pp. 1113–1122.
- [110] B. Xu, X.G. Ren, G.R. Gu, L.L. Lan, B.J. Wu, “Structural and optical properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by DC and RF magnetron co-sputtering’’, *Superlattices Microstruct.* 89, 2016, pp. 34-42.
- [111] B.J. Li, G.Y. Yang, L.J. Huang, W. Zu, N.F. Ren, “Performance optimization of SnO<sub>2</sub>:F thin films under quasi-vacuum laser annealing with covering a transparent PET sheet: A study using processing map’’, *Appl. Surf. Sci.* 509, 2020, pp. 145334.
- [112] K. Sujatha, T. Seethalakshmi, A.P. Sudha, O.L. Shanmugasundaram, “Photocatalytic activity of pure, Zn doped and surfactants assisted Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for

- degradation of cationic dye”, *Nano-Struct. Nano-Obj.* 18, 2019, pp. 100305.
- [113] M. Sun, J. Liu, B. Dong, “Effects of Sb doping on the structure and properties of SnO<sub>2</sub> films”, *Curr. Appl. Phys.* 20, 2020, pp. 462–469.
- [114] R.K. Mishra, P.P. Sahay, “Zn-doped and undoped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: A comparative structural, optical and LPG sensing properties study”, *Mater. Res. Bull.* 47, 2012, pp. 4112–4118.
- [115] V. Kumar, K. Singh, J. Sharma, A. Kumar, A. Vij, A. Thakur, “Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures: structural, morphological and spectroscopic properties”, *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* 28, 2017, pp. 18849-18856.
- [116] J. Mazloom, F.E. Ghodsi, “Spectroscopic, microscopic, and electrical characterization of nanostructured SnO<sub>2</sub>:Co thin films prepared by sol–gel spin coating technique”, *Mater. Res. Bull.* 48, 2013, pp. 1468–1476.
- [117] P. Baraneedharan, S. Imran Hussain, V.P. Dinesh, C. Siva, P. Biji, M. Sivakumar, “Lattice doped Zn–SnO<sub>2</sub> nanospheres: A systematic exploration of dopant ion effects on structural, optical, and enhanced gas sensing properties”, *Appl. Surf. Sci.* 357, 2015, pp. 1511–1521.
- [118] H. Ye, Z. Liu, X. Liu, B. Sun, X. Tan, Y. Tu, T. Shi, Z. Tang, G. Liao, “17.78% efficient low-temperature carbon-based planar perovskite solar cells using Zn-doped SnO<sub>2</sub> electron transport layer”, *Appl. Surf. Sci.* 478, 2019, pp. 417-425.
- [119] N.T. Kim Chung, H.P. Dang, T.P. Nguyen, T. Le, “Effects of Zn and Zn–N doping on optical, electrical, and structural properties of p-type SnO<sub>2</sub> films”, *J. Photochem. Photobiol. A* 418, 2021, pp. 113436.
- [120] A.H. Omran Alkhayatt, S.K. Hussian, “Fluorine highly doped nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films prepared by SPD technique”, *Mater. Lett.* 155, 2015, pp. 109.
- [121] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, A. Yahia, M. Dahnoun, “Investigation of F doped SnO<sub>2</sub> thin films properties deposited via ultrasonic spray technique for several applications”, *Surf. Interfaces.* 15, 2019, pp. 244-249.
- [122] A. Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, I. Bouhaf, “Correlation between the structural, morphological, optical, and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by an ultrasonic spray CVD process”, *J. Semicond.* 36, 2015, pp. 82002.
- [123] S. Ben Ameer, A. Barhoumi, H. Bel hadjlaief, R. Mimouni, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amloukc, H. Guermazi, “Physical investigations on undoped and fluorine doped SnO<sub>2</sub> nanofilms on flexible substrate along with wettability and photocatalytic activity tests”, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 61, 2017, pp. 17-26.

- [124] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, “A comparative study on the optoelectronic performance of undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO nanocrystalline thin films for solar cell applications”, *J. Nano- Electron. Phys.* 13, 2021, pp. 06016.
- [125] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane and tetraethoxysilane thin films for humidity sensing application”, *Defect and Diffusion Forum.* 354, 2014, pp. 41-47.
- [126] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development”, *Thin Solid Films.* 517, 2009, pp. 4455-4460.
- [127] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “Electrical and structural characterisation of plasma-polymerized TEOS thin films as humidity sensors”, *Marocan Journal of Condensed Matter.* 12, 2010, pp. 208-212.
- [128] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “Water molecule sensitive layers deposited from hexamethyldisiloxane/oxygen mixture at low temperature”, *Materials Science Forum.* 609, 2009, pp. 69-73.
- [129] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “Humidity Sensing and Electrical Properties of HMDSO Plasma Thin Film”, *Journal of New Technology and Materials.* 02, 2012, pp. 25-28.
- [130] N. Guermat, “Elaboration and Modeling of Water Molecule Sensitive Layers Deposited From Hexamethyldisiloxane”, *Advanced Structured Materials.* 33, 2017, pp. 315-324
- [131] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, “F-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown on flexible substrates at low temperatures by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films.* 520, 2011, pp. 497-500.
- [132] A. Anusha, B.S. Acharya, A. Antony, A. Ani, I.V. Kityk, J. Jedryka, P. Rakusb, A. Wojciechowski, P. Poornesh, S.D. Kulkarni, “Laser stimulated second and third harmonic optical effects in F: SnO<sub>2</sub> nanostructures grown via chemical synthetic route”, *Opt. Laser Technol.* 119, 2019, pp. 105636.
- [133] V. Vasu, A. Subrahmanyam, “Electrical and optical properties of pyrolytically sprayed SnO<sub>2</sub> film—dependence on substrate temperature and substrate-nozzle distance”, *Thin Solid Films.* 189, 1990, pp. 217-225.
- [134] L.Li, M.Lyu, W.Zheng, “An energy-stable finite element method for nonlinear Maxwell's equations”, *Journal of Computational Physics*, Volume 486, 2023, p.112135
- [135] Zhong Lin Wang, “On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations”, *Nano Energy*, Volume 68, 2020, p.104272.

- [136] Shaozhong Deng, Zhilin Li, Kejia Pan, “An ADI-Yee's scheme for Maxwell's equations with discontinuous coefficients”, *Journal of Computational Physics*, Volume 438 , 2021 , 110356 , ISSN 0021-9991, <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2021.110356>.
- [137] Nabeel A. Bakr, Sabah A. Salman, Mohammed N. Ali. “Effect of Fluorine Doping on Structural and Optical Properties of SnO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method”, *Advances in Materials*. Volume 5, Issue 4, August 2016 , pp. 23-30. doi: 10.11648 /j.am.20160504.12
- [138] B. A. Ezekoye and C. E. Okeke, “Optical Properties in PbHgS Ternary Thin Films Deposited by Solution Growth Method”, *Pacific Journal of Science and Technology*, Volume 7, 2006, pp. 108-113.
- [139] S. R. Bhattacharyya, R. N. Gayen, R. Paul and A. K. Pal, “Determination of optical constants of thin films from transmittance trace”, *Thin Solid Films*, Volume 517 (18), 2009, pp. 5530-5534.

## **RESUME**

## Résumé

Cette thèse couvre l'élaboration et la caractérisation des films de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) non dopé et dopé en fonction des éléments dopant (Ni, Zn et F) par la méthode de spray pyrolyse. L'étude et la détermination des grandeurs optoélectroniques (transmittance, gap optique, résistivité électrique ...etc) avant et après dopage par ces éléments a fait l'objet du chapitre III de cette thèse. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, La microscopie électronique à balayage (MEB) pour les propriétés morphologiques, l'angle de contact pour les propriétés surfaciques, le spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes/ou l'effet Hall pour les propriétés électriques. La synthèse des propriétés des couches dopées a donné :

Les résultats de l'UV-Visible ont montré une amélioration de la transparence et un élargissement du gap optique pour les films de  $\text{SnO}_2$  dopés par rapport au film non dopé, avec une grande valeur de 85% et  $E_g = 3.88 \text{ eV}$  pour le film dopé en 5.6 at.%Ni. Ceci entraîne une caractéristique optique importante pour l'utilisation comme électrode transparent dans les cellules solaires en couche mince.

Les résultats électriques ont montré, une très faible résistivité électrique a été obtenue pour le dopage en 20.7 at.%F de l'ordre  $2.245 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , avec une résistivité acceptable égale à  $4.400 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  pour le film de  $\text{SnO}_2$ :5.6 at.%Zn mais moins efficaces pour l'objectif ciblé dans cette étude.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour les films de  $\text{SnO}_2$ :5.6 at.%Ni ou de  $\text{SnO}_2$ :20.7 at.%F, qui peut être utilisés pour fabriquer des films minces comme des électrodes transparents conducteurs dans les cellules solaires en couche mince. Dans ce travail nous avons aussi contribué à la simulation de la transmittance en utilisant le logiciel Matlab. Un programme Matlab a été conçu en se basant sur la méthode FDFD pour simuler la réponse optique d'une couche semi-conductrice. Une simplification de l'état structurelle de la couche a été nécessaires pour permettre la discrétisation des équations de Maxwell dans la structure avec les conditions au limites nécessaires. L'approche est initiale et un travail d'optimisation reste notre perspective

**Mots clé :** Couches minces,  $\text{SnO}_2/\text{Ni}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Zn}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{F}$ , Spray pyrolyse, DRX, MEB, Angle de contact, Transmittance, Cellule solaire.

## Abstract

This thesis covers the elaboration and characterization of undoped and doped tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) films as a function of the doping elements (Ni, Zn and F) by the pyrolysis spray method. The study and determination of optoelectronic quantities (transmittance, optical gap, electrical resistivity, etc.) before and after doping with these elements is the subject of chapter III of this thesis. For this, several techniques were used in this work for the characterization of our films: X-ray diffraction (XRD) for the structural study, Scanning electron microscopy (SEM) for the morphological properties, the contact angle for the surface properties, the UV-visible spectrophotometer for the optical properties and the method of the four points/or the Hall effect for the electrical properties. The summary of the properties of the doped films gave:

The UV-Vis results showed an improvement in transparency and a widening of the optical gap for the doped  $\text{SnO}_2$  films compared to the undoped film, with a large value of 85% and  $E_g = 3.88$  eV for the doped. 5.6 at.% Ni film. This is an important optical characteristic for use as a transparent electrode in thin film solar cells.

The electrical results showed a very low electrical resistivity, in the order of  $2.245 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , it was obtained for the 20.7 at.%F doping, and with an acceptable resistivity equal to  $4.400 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  for the  $\text{SnO}_2$ : 5.6 at.%Zn doped film, but less effective for the objective targeted in this study.

After these results it can be concluded that the optimum conditions are obtained for the films  $\text{SnO}_2$ :5.6 at.%Ni or  $\text{SnO}_2$ :20.7 at.%F, which can be used to fabricate thin films as conductive transparent electrodes in the thin film solar cells.

In this work we also contributed to the simulation of the transmittance using the Matlab software. A Matlab program has been designed based on the FDFD method to simulate the optical response of a semiconductor layer. A simplification of the structural state of the layer was necessary to allow the discretization of Maxwell's equations in the structure with the necessary boundary conditions. The approach is initial and optimization work remains our perspective.

**Keywords:** Thin films,  $\text{SnO}_2/\text{Ni}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Zn}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{F}$ , Pyrolysis spray, XRD, SEM, Contact angle, Transmittance, Solar cell.

## ملخص

تتناول هذه الرسالة تطوير وتوصيف أغشية أكسيد القصدير غير المشبع و المشبع ( $\text{SnO}_2$ ) وفقاً لعناصر المنشطات ( $\text{Ni}$  و  $\text{Zn}$  و  $\text{F}$ ) بواسطة طريقة رش الانحلال الحراري. دراسة وتحديد الكميات الكهروضوئية (النفاذية ، الفجوة الضوئية ، المقاومة الكهربائية ، إلخ) قبل وبعد التشبيح بهذه العناصر كان موضوع الفصل الثالث من هذه الأطروحة. لهذا الغرض ، تم استخدام عدة تقنيات في هذا العمل لتوصيف أفلامنا: حيود الأشعة السينية (XRD) للدراسة الهيكلية ، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) للخصائص المورفولوجية ، وزاوية التلامس لخصائص السطح ، والأشعة فوق البنفسجية - مقياس الطيف الضوئي المرئي للخصائص البصرية وطريقة النقاط الأربع / أو تأثير هول للخواص الكهربائية. الدراسة أعطت هذه النتيجة:

أظهرت نتائج الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تحسناً في الشفافية واتساعاً للفجوة البصرية لأفلام  $\text{SnO}_2$  المشبع مقارنة بالفيلم غير المشبع بقيمة كبيرة تبلغ 85% و  $E_g = 3.88 \text{ eV}$  للفيلم المشبع. في 5.6 عند. % ني. ينتج عن هذا خاصية بصرية مهمة لاستخدامها كقطب كهربائي شفاف في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة. أظهرت النتائج الكهربائية الحصول على مقاومة كهربائية منخفضة جداً  $2.245 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  في 20.7% فلييور و  $4.400 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  ، 5.6% زنك ولكن أقل فاعلية للهدف المستهدف في هذه الدراسة. بعد العثور على النتائج يمكن استنتاج أنه تم الحصول على الظروف المثلى لأغشية  $\text{SnO}_2$  . 5.6 في المئة نيكل عند أو  $\text{SnO}_2$  20.7 عند. % فلييور ، والتي يمكن استخدامها لتصنيع الأغشية الرقيقة كإلكترودات شفافة موصلة في الغشاء الرقيق الخلايا الشمسية.

في هذا العمل ساهمنا أيضاً في محاكاة النفاذية باستخدام برنامج Matlab. تم تصميم برنامج Matlab بناءً على طريقة FDFD لمحاكاة الاستجابة الضوئية لطبقة أشباه الموصلات. كان تبسيط الحالة الهيكلية للطبقة ضرورياً للسماح بتقدير معادلات ماكسويل في الهيكل مع شروط الحدود اللازمة. النهج هو الأولي والعمل الأمثل يبقى وجهة نظرنا. **الكلمات الرئيسية:** الأغشية الرقيقة ،  $\text{SnO}_2 / \text{Ni}$  ،  $\text{SnO}_2 / \text{Zn}$  ،  $\text{SnO}_2 / \text{F}$  ، رذاذ الانحلال الحراري ، XRD ، SEM ، زاوية الاتصال ، النفاذية ، الخلية الشمسية.